

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

DANIEL RIBEIRO DE LIRA

**COMPARAÇÃO ENTRE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
PORTÁTIL E ICP-OES NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
SOLOS**

RECIFE

2025

Daniel Ribeiro de Lira
Graduado em Licenciatura em Geografia

Comparação entre fluorescência de raios X portátil e ICP-OES na determinação de metais em solos

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.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Coorientadora: Simone Aparecida da Silva Lins

**Recife
2025**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Sistema
Integrado de Bibliotecas da UFRPE Bibliotecário(a): Ana
Catarina Macêdo – CRB-4 1781

L768c Lira, Daniel Ribeiro de.
Comparação entre fluorescência de raios x portátil
e ICP-OES na determinação de metais em solos /
Daniel Ribeiro de Lira. – Recife, 2025.
35 f.; il.

Orientador(a): Clístenes Williams Araújo do
Nascimento.

Co-orientador(a): Simone Aparecida da Silva Lins.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal
Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação
em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências.

1. Solos - Poluição. 2. Solos - Teor de metal pesado.
3. Fluorescência. I. Nascimento, Clístenes Williams
Araújo do, orient. II. Lins, Simone Aparecida da Silva,
coorient. III. Título

CDD 631.4

DANIEL RIBEIRO DE LIRA

Comparação entre fluorescência de raios X portátil e ICP-OES na determinação de metais em solos

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 28 de fevereiro de 2025

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Orientador

Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Dr. Alfredo Montero Alvarez

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear

Dra. Paula Renata Muniz Araújo

Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu avô Daniel Bezerra, que assumiu um papel importante em toda a minha vida; ao meu tio Jackson Ribeiro e à minha avó Ana Ribeiro, por me apoiarem em todo o processo do mestrado; ao meu irmão mais novo, Gabriel Ribeiro, por ser um pouco de luz em todo o meu caminho; e a Ítalo Gabriel e Luiz Felipe, por serem meus maiores apoiadores e minha base em todo o processo de finalização do meu mestrado.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, e à minha coorientadora, Dra. Simone Aparecida da Silva Lins, pelo grande desafio que me foi proposto e pelo suporte essencial na conquista do conhecimento necessário para a realização deste trabalho.

Aos profissionais do grupo de pesquisa em Química Ambiental de Solos, em especial à Dra. Simone Lins e à Dra. Josângela Araújo, pela eficiência, dedicação ao nosso grupo e o apoio moral que me foi oferecido durante todo o processo de construção deste trabalho.

A todos os meus amigos do PPG em Ciência do Solo, especialmente Andre Vinicius, Lohana Torquato, Ana Luiza Costa e Poliana Santos, por contribuírem ativamente para que eu pudesse concluir essa pesquisa com excelência e por me ouvirem as angústias que tive durante esse caminho.

A todos os professores e profissionais do PPG em Ciência do Solo, que me tornaram um profissional ainda mais sábio e competente.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco – FACEPE, pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a construção deste trabalho e da minha formação como profissional.

Comparação entre fluorescência de raios X portátil e ICP-OES na determinação de metais em solos

RESUMO

A determinação de metais pesados no solo é fundamental para estudos de ambientes sob suspeita de contaminação. A espectrometria, usando equipamento baseados em absorção atômica (AA), emissão óptica (ICP-OES) ou massa (ICP-MS), é a técnica mais amplamente utilizada para essa finalidade. No entanto, para determinação, faz-se necessária a abertura da amostra com ácidos concentrados, gerando resíduos perigosos e destruição da amostra. O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de um equipamento de Fluorescência de raios-x portátil FRXp na determinação dos elementos Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ti, V e Zn em solos, comparativamente a um ICP-OES. Foram utilizadas 142 amostras da região metropolitana do Recife, as quais foram destorroadas e peneiradas (200 mesh) e tiveram os teores dos metais determinados pelos dois equipamentos. Os resultados indicaram que o FRXp apresentou alta correlação para Ba, Cu e Mn e valores aproximados para Cu e Mn. No entanto, V, Zn e Cr apresentaram coeficientes de determinação baixos e fracas correlações na validação, demonstrando que o FRXp não foi eficaz para sua quantificação apesar da calibração utilizada. A maior discrepância foi observada para Ni, cujos valores foram inconclusivos devido abaixo teor do elemento nas amostras FRXp. As diferenças entre os métodos podem ser atribuídas a efeitos de matriz (química ou física) e aos limites de detecção do FRXp. Conclui-se que, embora o FRXp tenha potencial para análises de Ba, Cu e Mn, sua precisão depende da calibração rigorosa e de abordagens individualizadas para cada metal, tipos de solo e teor do elemento na amostra.

Palavras-chave: Contaminação de solo. Elementos-traços. FRXp. Poluição de solos.

Comparison between portable X-ray fluorescence and ICP-OES in the determination of metals in soils

ABSTRACT

The determination of heavy metals in soil is fundamental for studies of environments under suspicion of contamination. Spectrometry, using equipment based on atomic absorption (AA), optical emission (ICP-OES) or mass (ICP-MS), is the most widely used technique for this purpose. However, for determination, it is necessary to open the sample with concentrated acids, generating hazardous waste and destroying the sample. The aim of this study was to evaluate the performance of portable X-ray fluorescence equipment FRXp in determining the elements Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ti, V and Zn in soils, compared to ICP-OES. A total of 142 soil samples from the metropolitan region of Recife were used, which were crushed and sieved (200 mesh), and had their metal concentrations determined using both instruments. The results indicated that FRXp showed a high correlation for Ba, Cu and Mn and approximate values for Cu and Mn. However, V, Zn and Cr showed low coefficients of determination and weak correlations in the validation, demonstrating that the FRXp was not effective for their quantification despite the calibration used. The greatest discrepancy was observed for Ni, whose values were inconclusive due to the low content of the element in the FRXp samples. The differences between the methods can be attributed to matrix effects (chemical or physical) and the detection limits of FRXp. It is concluded that, although FRXp has potential for Ba, Cu and Mn analysis, its accuracy depends on rigorous calibration and individualized approaches for each metal, soil type and element content in the sample.

Keywords: pXRF. Soil contamination. Soil pollution. Trace elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de regressão entre concentrações dos metais determinados por espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES) e fluorescência de raios X portátil (FRXp) (n=102).....28

Figura 2 - Correlação entre concentrações dos metais determinados por espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES) e fluorescência de raios X portátil (FRXp) (n=34).....29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Controle de qualidade das análises, usando amostras certificadas (SEM 2709a e SEM 2710a) pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).....22

Tabela 2 – Limites de detecção do equipamento de FRXp utilizado no estudo (Bruker, 2020)23

Tabela 3 - Estatística descritiva dos teores de metais em solos urbanos determinados por FRXp e ICP-OES.....24

Tabela 4 - Coeficientes de correlação (r) de Pearson entre as concentrações dos elementos determinadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e fluorescência de raios-X portátil (FRXp)26

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Hipótese	14
1.2 Objetivos.....	14
1.2.1 Objetivo Geral	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Metais pesados e sua análise em solo por ICP-OES	15
2.2 Uso da fluorescência de raios-x para análise de metais pesados	17
3 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1 Amostragem	20
3.3 Digestão total.....	20
3.4 Determinação por ICP-OES	20
3.5 Análise por fluorescência de raios – X portátil.....	21
3.6 Controle de qualidade	21
3.7 Análise estatística.....	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Recuperação dos elementos nos materiais certificados.....	22
4.2 Teores dos metais nas amostras de solo por FRXp e ICP-OES	23
4.3 Correlações de pearson entre os métodos.....	26
5 CONCLUSÕES.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1 INTRODUÇÃO

A determinação de metais pesados no solo é fundamental para as ciências ambientais, especialmente diante da crescente interferência humana nos ecossistemas. Métodos analíticos precisos e exatos são essenciais para quantificar esses elementos, tendo a espectrometria, por absorção atômica (AA), emissão óptica (ICP-OES) ou massa (ICP-MS), se destacado como a técnica mais utilizada para essa finalidade. Entretanto, para a utilização desses equipamentos, as amostras de solo necessitam passar por uma etapa de digestão ácida, cujo objetivo é liberar os metais na matriz sólida e formar um extrato líquido adequado para análise. Essa etapa emprega ácidos fortes, como nítrico, clorídrico, perclórico e fluorídrico, os quais podem gerar resíduos potencialmente danosos ao pesquisador.

O espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é amplamente utilizado na análise de metais, sendo reconhecido por sua robustez, bons limites de detecção e alta precisão para a determinação de múltiplos elementos em matrizes diversas, como águas subterrâneas, águas residuais, resíduos sólidos e solos. Contudo, além dos elevados custos de aquisição e manutenção, o ICP-OES demanda a digestão ácida das amostras, processo que não só destrói o material analisado, mas também gera resíduos.

Com o intuito de superar essas limitações, equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (FRXp) têm despertado o interesse de pesquisadores e laboratórios de análise de solos. Esses dispositivos utilizam raios-X para excitar os elétrons das camadas internas dos átomos presentes na amostra; ao retornar ao estado fundamental, os elétrons emitem fluorescência, cuja intensidade é correlacionada com a concentração total dos elementos. Assim, a fluorescência de raios-X dispensa a necessidade de digestão química, resultando em análises mais rápidas, redução de custos e menor impacto ambiental devido à eliminação do uso de ácidos. Além disso, o uso de equipamentos portáteis possibilita a realização de análises *in situ*, ampliando as possibilidades de monitoramento ambiental. No entanto, vale destacar que os dispositivos portáteis apresentam limitações, sobretudo no que diz respeito aos limites de detecção e à amplitude de elementos analisáveis, aspectos que podem colocá-los em desvantagem frente aos métodos tradicionais.

Neste cenário, o trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da aplicação de um equipamento de FRXp para a determinação de metais pesados em solos, comparando seus resultados com os obtidos por um método convencional e consolidado (ICP-OES).

1.1 HIPÓTESE

O equipamento de fluorescência de raios-x portátil testado apresenta precisão e exatidão suficientes para o uso rotineiro em análises dos teores de metais em solos, sendo utilizado na determinação dos teores totais de metais em solos, a partir de modelos construídos em correlação com essas determinações pelo ICP-OES.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar o desempenho de um equipamento de FRXp, correlacionando seus resultados com os obtidos pelo método de referência ICP-OES, com o intuito de avaliar a viabilidade de substituir os métodos tradicionais na determinação dos teores em solos dos elementos Ba (bário), Cr (cromo), Cu (cobre), Fe (ferro), Pb (chumbo), Mn (manganês), Ni (níquel), Ti (titânio), V (vanádio) e Zn (zinco).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados e sua análise em solo por ICP-OES

Os metais pesados são definidos por sua alta densidade, geralmente superior a 5 g/cm³, e, embora existam divergências quanto ao valor exato que os classifica, é consensual que concentrações elevadas desses elementos representam riscos significativos à saúde dos seres vivos (ALI; KHAN, 2018). Esses metais figuram entre os poluentes mais investigados em solos, devido à sua alta toxicidade para plantas, animais e humanos, resultante de sua elevada persistência ambiental, já que não podem ser degradados por microrganismos (SILVA et al., 2021).

O acúmulo de metais no solo ocorre por fontes naturais, como o intemperismo de rochas e erupções vulcânicas, e por intervenções antrópicas. A influência humana, associada à produção de resíduos domésticos, de tráfego e industriais, introduz metais potencialmente tóxicos no solo, aumentando os seus teores. Dessa forma, torna-se imprescindível a avaliação contínua das concentrações desses elementos, bem como o monitoramento rigoroso das fontes de contaminação. Métodos analíticos precisos e exatos são fundamentais para análises de metais em solos, permitindo uma avaliação mais ágil e de qualidade, o que embasa decisões estratégicas em relação à contaminação (WIECZOREK et al., 2020).

Ao longo dos anos, diversas técnicas e equipamentos foram desenvolvidos para auxiliar na determinação das concentrações de metais em diferentes componentes do ecossistema, incluindo a atmosfera, águas, solos e sedimentos (GÜVEN; AKINCI, 2011). Dentre essas técnicas, destacam-se a espectroscopia e a espectrometria, que se caracterizam por sua sensibilidade, exatidão e precisão. Métodos como a espectrometria de absorção atômica com chama (AAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) são amplamente utilizados em análises ambientais. Contudo, amostras sólidas, como solos, necessitam de um processo de transformação para a fase líquida, geralmente por meio da digestão ácida ou digestão úmida. Esse procedimento visa separar os metais da matriz sólida, mantendo-os em solução ácida para posterior análise espectroscópica (ASHER et al., 2020).

Tradicionalmente, os procedimentos de digestão ocorrem em sistemas abertos com o auxílio de equipamentos, onde a extração dos metais é realizada pelo aquecimento dos ácidos aplicados às amostras (BERGHOFF; TETRA, 2004). Apesar de não ser a única forma, para acelerar o processo de digestão, podem ser utilizados diferentes sistemas de aquecimento e pressão, que variam desde chapas aquecedoras, mantendo a digestão em condições abertas, até sistemas de digestão por micro-ondas, que operam em condições fechadas, proporcionando

temperaturas e pressões elevadas. Os principais parâmetros desses procedimentos incluem a temperatura (geralmente superior a 150°C para a evaporação completa dos ácidos), o tempo de digestão (que pode variar de 40 minutos até 48 horas, conforme o método adotado) e o poder de dissolução dos ácidos, cuja combinação é selecionada de acordo com a natureza da matriz a ser decomposta (GÜVEN; AKINCI, 2011).

Para a digestão de amostras de solo, há uma variedade de soluções ácidas que podem ser empregadas, sendo a maioria composta por ácidos fortes. A escolha dos ácidos depende do objetivo do pesquisador e da matriz a ser decomposta, variando entre a dissolução total da matriz e a dissolução parcial. Dentre os ácidos mais utilizados na digestão úmida de solos, destacam-se: ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃). Quando combinado com ácido perclórico (HClO₄), é utilizado para dissolver a matéria orgânica; ácido perclórico (HClO₄), geralmente empregado em conjunto com outros ácidos para atingir a dissolução total da matriz, permitindo a determinação completa dos metais presentes; e ácido fluorídrico (HF), essencial para a degradação da estrutura dos silicatos, o HF reage com o silício (Si) presente na matriz, formando tetrafluoreto de silício. Apesar de sua eficácia, o uso prolongado deste ácido é arriscado e não é recomendado para análises de rotina, devido aos riscos à segurança do operador (SHAHBAZI; BEHESHTI, 2019).

A escolha do método de digestão está diretamente relacionada ao objetivo do estudo e às frações do solo que se deseja acessar. A determinação dos teores totais de metais requer o emprego de ácidos fortes, como HClO₄, HNO₃ e HF, conduzida em sistemas abertos e sob aquecimento, o que pode acarretar riscos de contaminação atmosférica e exposição dos operadores a gases tóxicos (ALSALEH et al., 2018). Por outro lado, métodos que visam acessar apenas as frações ambientalmente disponíveis, ou seja, as frações de matéria que podem ser mobilizadas e, conseqüentemente, representar risco ambiental, utilizam procedimentos de digestão parcial. Nesse caso, o HNO₃ é empregado isoladamente ou em combinação com HCl para melhorar a recuperação de elementos como prata (Ag), alumínio (Al), ferro (Fe) e antimônio (Sb).

No Brasil, o método de digestão parcial recomendado pelo CONAMA (2009) é o 3051A, cuja aplicação se baseia no procedimento descrito pela USEPA (1997). Este procedimento é realizado em sistemas fechados por micro-ondas, proporcionando maior controle de temperatura e pressão, o que resulta em uma digestão mais rápida e segura, além de reduzir a perda de elementos voláteis. Após a digestão das amostras, seja por ataque ácido em sistemas abertos ou fechados, a determinação dos metais pesados pode ser efetuada por meio de técnicas como a espectroscopia de absorção (AAS) ou emissão atômica (ICP-OES).

O equipamento mais comumente utilizado para a determinação de metais pesados em solos é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), destacando-se pela capacidade de realizar análises simultâneas ou sequenciais de diversos elementos. O ICP-OES é um instrumento analítico que identifica a composição atômica de uma amostra a partir da emissão de radiação eletromagnética, característica de cada elemento (SENILA, 2024). Em seu funcionamento, um plasma induzido fornece energia que excita os elétrons dos átomos presentes na fase gasosa; ao retornarem ao seu estado fundamental, esses elétrons emitem fótons com comprimentos de onda específicos, os quais são medidos para a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos (DOUVIRIS et al., 2023).

O plasma é normalmente gerado por um gerador de radiofrequência e consiste em um gás ionizado, composto por elétrons e cátions, operando sob condições controladas de pressão e temperatura. O termo “plasma acoplado” ou “plasma induzido” refere-se ao uso de um gás fluido, geralmente argônio, que atua como meio para a formação do plasma (THOMAS, 2023). Para a análise por ICP-OES, é essencial que a amostra de solo esteja na fase líquida; por isso, amostras sólidas de solo precisam ser previamente digeridas com o uso de ácidos fortes (ILIEVA et al., 2018).

O ICP-OES oferece limites de detecção baixos, além de garantir recuperação, precisão e exatidão na análise de múltiplos elementos, consolidando seu uso para a determinação dos teores de metais em solos. Contudo, apesar de sua eficácia, este equipamento requer o uso intensivo de gases e ácidos, o que o torna caro, laborioso e, ao mesmo tempo, um método destrutivo. A preparação das amostras por digestão ácida não só gera resíduos potencialmente poluidores, mas também expõe os operadores a riscos à saúde (TIAN et al., 2018). Em razão dessas limitações ambientais e operacionais, a busca por técnicas alternativas mais sustentáveis e eficientes para a determinação de metais pesados em solos tem se intensificado.

2.2 Uso da fluorescência de raios-x para análise de metais pesados

Devido às limitações dos métodos de determinação, novos métodos e equipamentos têm emergido com o intuito de reduzir o tempo de análise, os custos e os impactos ambientais na determinação de elementos. Um exemplo é o equipamento portátil de fluorescência de raios-X (FRX), que funciona irradiando a amostra com raios-X, ionizando os elementos através da ejeção de elétrons. Em seguida, os elétrons de alta energia transitam para níveis de energia inferiores, retornando ao seu nível de energia fundamental e gerando a fluorescência de raios-X. Essa emissão, exclusiva para cada elemento, é detectada e relacionada à composição atômica

da amostra, permitindo a determinação do valor total do elemento (RAVANSARI; WILSON; TIGHE, 2020).

Nos dispositivos portáteis (FRXp), o tubo que gera a raios-x é significativamente menor que a dos equipamentos de bancada, mantendo a voltagem, entre 40 e 60 kV. Essa característica possibilita a detecção da fluorescência resultante das transições eletrônicas, sem comprometer a portabilidade do equipamento (LÓPEZ; NÚÑEZ, 2022). Essa característica possibilita manter, sem comprometer a portabilidade do equipamento.

A FRXp tem se tornado gradativamente mais eficiente devido à sua natureza não destrutiva, sendo aplicado em uma ampla gama de estudos nas ciências ambientais, mineração, química, metalurgia, arqueologia e ciência do solo. A utilização do FRXp traz novas perspectivas ao trabalho de análise, como a possibilidade de realizar medições em larga escala fora do ambiente controlado do laboratório, eliminando o uso de ácidos e reduzindo o tempo de análise dos elementos.

Entretanto, a FRXp apresenta algumas limitações na análise de solos. Questões como a umidade, a heterogeneidade da amostra e limites de detecção superiores aos dos métodos tradicionais, como o ICP-OES, podem comprometer a confiabilidade dos dados. Especificamente, se o teor de umidade ultrapassar 20% em peso ou se as partículas do solo forem grandes e heterogêneas, os resultados podem não ser precisos (DECLERCQ et al., 2019; XIA et al., 2019).

Adicionalmente outros fatores podem afetar a medição no FRXp como matéria orgânica, heterogeneidade, geometria da amostra, espessura do filme de análise, espessura da amostra, interferências da matriz e resolução do detector, energia e intensidade dos raios X, flutuações da fonte de energia e desvio instrumental ao longo do tempo. (DECLERCQ et. al, 2019; RAVASARI; WILSON; TIGHE, 2020). A matéria orgânica pode afetar diretamente as medições com o equipamento, causando uma superestimação no caso de alguns elementos como Pb, o que pode ser contornado coeficientes de correção sendo necessário a quantificação da matéria orgânica (BACON et al., 2019).

A moagem ou prensagem da matriz avaliada aumenta a homogeneidade da amostra e sua compactação, reduzindo os espaços de ar na janela de detecção e apresentando maiores concentrações de metais nos menores tamanhos de partículas (SILVA et al., 2018, 2021). A análise de solos usando o XRF estão suscetíveis ao efeito de matriz, que compõe propriedade físicas e químicas que podem influenciar as detecções com esses sensores (TAVARES, 2020). Um exemplo do efeito de matriz química é o Fe, que em altas concentrações pode gerar

interferências de absorção ou o aumento da fluorescência produzida pela amostra (USEPA, 2007).

O tempo de análise é normalmente fornecido pelo fabricante, contudo o tempo que a amostra é irradiada pode afetar a detecção, um tempo de análise mais longo diminui a variabilidade nas medições melhorando os limites de detecção (POTTS; WEST, 2008). O tempo de análise recomendado é determinado com base nos analitos, objetivos do projeto e limites de detecção do equipamento (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

Por esses motivos, recomenda-se o uso do FRXp em solos que apresentem contaminação, onde os limites de detecção do equipamento para determinados elementos podem ser adequados. Em ambiente laboratorial, onde é possível controlar variáveis por meio de calibração adequada e preparo cuidadoso das amostras, o coeficiente de determinação tende a melhorar, permitindo a obtenção de dados mais acurados (BORGES et al., 2020).

Embora seja necessário comparar os resultados do FRXp com os obtidos por equipamentos mais precisos, como o ICP-OES, o estudo de Jenkins et al., 2024 e demonstra que o FRXp pode gerar resultados precisos e acurados, apresentando alta correlação para elementos como Pb, Zn, Ni e Cu. No entanto, elementos como Hg, Cd, Cr e As ainda mostram baixa correlação com os dados do ICP-OES, ressaltando a necessidade de metodologias aprimoradas para essas análises (WU et. al, 2012). Recentemente, o uso do FRXp em laboratório tem permitido melhorias na acurácia dos dados, com elementos como Pb, Zn, Cu, Mn, As e Ni apresentando coeficientes de determinação elevados e forte correlação com as leituras do ICP-OES (MENŠÍK et al., 2021).

Adicionalmente, a sobreposição de espectros de emissão, como a de Pb e As, pode dificultar a leitura se o equipamento não for devidamente calibrado (WEINDORF et al., 2020). Em contraste, o ICP-OES, com seus limites de detecção sensíveis, evita a subestimação ou superestimação de valores, que podem ocorrer no FRXp. Mesmo assim, o FRXp tem sido empregado com sucesso na avaliação de metais pesados em solos, demonstrando potencial para aplicação em diversos tipos de solo (YANG et al., 2020).

Apesar do crescente uso de sensores proximais como o FRXp, é imperativo que novas avaliações e técnicas sejam desenvolvidas para assegurar a acurácia dos dados. Entre as possíveis melhorias estão a utilização de softwares de predição, a aplicação de fatores de correção, regressões matemáticas e a comparação sistemática com métodos tradicionais da ciência do solo. A importância de trabalhos que façam a calibração do equipamento portátil e mostre seus potenciais

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

As amostras utilizadas neste estudo fazem parte do banco de solos do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental do Solo (UFRPE) e totalizam 142 coletas provenientes da Região Metropolitana do Recife (RMR). Essas amostras foram obtidas em áreas urbanas dos municípios de Abreu e Lima, Araçoiaba, Cabo de Santo Agostinho, Escada, Goiana, Igarassu, Ilha de Itamaracá, Ipojuca, Itapissuma, Jaboatão dos Guararapes, Olinda, Paulista e Recife. A seleção dos locais de amostragem considerou a proximidade com avenidas, devido ao seu potencial impacto na contaminação por metais pesados. Em cada ponto de coleta, foram retiradas oito amostras com o uso de um trado de aço inoxidável, na profundidade de 0-20 cm, que foram homogeneizadas para formar uma amostra composta.

3.2 Preparo das amostras

No laboratório, as amostras foram secas, destorroadas, peneiradas em malha de 2 mm (TFSA) e separadas em triplicata para análises posteriores. Para a análise dos teores totais, as amostras foram passadas em uma peneira de aço inoxidável de 200 mesh, uma granulometria adequada para a determinação dos teores totais de metais pesados.

3.3 Digestão total

As amostras foram submetidas à digestão total utilizando ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) em um sistema aberto com chapa aquecedora a 190 °C. Após a digestão, os resíduos foram dissolvidos com 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, conforme descrito por (Alvarez et al., 2001). O controle de qualidade das análises foi garantido pelo uso de materiais de referência certificados SRM 2710 Montana Soil e SRM 2709 San Joaquin Soil, fornecidos pelo NIST (National Institute of Standards and Technology).

3.4 Determinação por ICP-OES

As leituras das concentrações elementares foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/Optima 7000 Perkin Elmer). As análises foram realizadas em duplicatas e com testes em branco. Todos os materiais utilizados na análise foram devidamente lavados, imersos por 24 h na solução de HClO₃ (10%) e, em seguida, lavados com água destilada.

3.5 Análise por fluorescência de raios – X portátil

A análise por fluorescência de raios X portátil foi realizada utilizando um equipamento de FRX portátil Modelo Titan S1 800 (Bruker, EUA), equipado com um tubo de raio X com alvo de ródio (4W Rh, 6–50 kV, 5–200 μ A) com os limites de detecção (Tabela 1). Os raios X fluorescentes gerados foram detectados, identificados e quantificados por um detector de silício com janela de grafeno (SDD - Silicon Drift Detector), que apresenta resolução de energia típica inferior a 145 eV a 450.000 contagens por segundo. O modo de leitura no equipamento foi o “solos” e os copos de amostra foram os cilíndricos da Bruker XRF (diâmetro externo de 30,7 mm $\times$ 22,9 mm de altura) cobertos por um filme MYLAR® FILM—SCP SCIENCE (3,6 μ m, com quase nenhuma interferência composicional e alta taxa de transmissão de raios X).

Para garantir a homogeneidade e a menor granulometria possível, as amostras foram passadas em uma peneira de aço inoxidável de 200 mesh e 0,075 mm. O tempo de exposição selecionado para a leitura das amostras foi de 60 segundos, configurado para maximizar a precisão e exatidão das medições.

3.6 Controle de qualidade

Como controle de qualidade das análises, foram utilizadas 2 repetições de amostras de solo referência SRM 2710a Montana Soil e SRM 2709a San Joaquin Soil (Moderately elevated trace element concentrations) e dois brancos, com teores de elementos certificados pelo NIST (National Institute of Standards and Technology).

3.7 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise estatística descritiva, incluindo mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação. Os dados foram submetidos a transformação usando $\text{Log}_{10}(x)$, a fim de normalizar os dados obtidos. O teste de kolmogorov-smirnov foi usado para checar a normalidade nos dados, onde foi observado um valor de $p > 0,05$ demonstrando a normalidade dos dados. Dessa forma foi aplicado a correlação de Pearson e o teste de t student para verificar a hipótese nula, ou seja, se os valores obtidos pelas metodologias não apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$). A calibração empírica foi realizada por regressão linear e as validações do modelo foram avaliadas por correlação de Pearson.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Recuperação dos elementos nos materiais certificados

A avaliação da recuperação dos elementos em amostras certificadas (SRM 2709a e SRM 2710a) utilizando os métodos FRXp e ICP-OES revelou diferenças significativas na exatidão das medições para determinados elementos. A Tabela 1 apresenta os percentuais de recuperação obtidos para cada elemento analisado nos dois materiais de referência.

Tabela 1 - Controle de qualidade das análises, usando amostras certificadas (SRM 2709a e SRM 2710a) pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

	FRXp			ICP-OES	
	2709a	2710a		2709a	2710a
	-----%-----				
Ba	76	75	Ba	100	93
Cr	97	122	Cr	100	100
Fe	92	100	Fe	97	91
Cu	94	102	Cu	100	80
Pb	87	100	Pb	100	75
Ni	99	0	Ni	99	100
Mn	104	92	Mn	98	93
Ti	100	86	Ti	90	91
V	118	118	V	129	115
Zn	103	114	Zn	89	80

O ICP-OES demonstrou, de forma geral, uma performance mais consistente e acurada, com recuperações próximas a 100% para a maioria dos elementos analisados (Tabela 1), exceto V, Ti e Zn que apresentou variações consideráveis que podem ser explicados por dissolução incompleta da amostra. Por outro lado, o FRXp apresentou variações mais acentuadas, com algumas recuperações significativamente inferiores ou superiores a 100%, o que sugere uma maior susceptibilidade a interferências ou limitações inerentes ao equipamento de FRXp. Zhou et al. (2024) também observaram uma superestimação dos valores obtidos pelo FRXp, mesmo usando uma digestão total para determinar os valores em ICP-MS. Além disso, a não detecção de Ni pelo FRXp (0% de recuperação em uma das amostras certificadas) indica uma limitação desse equipamento para medição desse elemento em solos com teores de Ni mais baixos. A amostra 2710a de Montana Soil, apresenta valores abaixo do limite detecção (Tabela 2) do equipamento, limitando a solos com valores cima de 4 mg kg⁻¹. Destaque-se que Ni foi o elemento que apresentou a mais baixa concentração média nos solos analisados (Tabela 2).

Tabela 2 – Limites de detecção do equipamento de FRXp utilizado no estudo (Bruker, 2020).

Elemento	Limite de detecção mg kg ⁻¹
Ba	60
Cr	45
Fe	16
Cu	3
Pb	3
Ni	4
Mn	20
Ti	45
V	30
Zn	3

4.2 Teores dos metais nas amostras de solo por FRXp e ICP-OES

A comparação entre os resultados obtidos por FRXp e ICP-OES na determinação dos teores de metais em solos urbanos revelou diferenças significativas entre os métodos (Tabela 2). De maneira geral, o ICP-OES apresentou valores médios mais baixos para a maioria dos elementos analisados, enquanto o FRXp frequentemente superestimou os teores. Além disso, o FRXp mostrou menor coeficiente de variação, sugerindo maior precisão e reprodutibilidade. Em contrapartida, o FRXp demonstrou maior dispersão nos dados, o que pode estar relacionado a interferências da matriz do solo e ao limite de detecção do equipamento para alguns elementos.

Tabela 3 - Estatística descritiva dos teores de metais em solos urbanos determinados por FRXp e ICP-OES.

	Máx	Máx	Mín	Mín	Média	Média
	ICP-OES	FRXP	ICP-OES	FRXP	ICP-OES	FRXP
Ba (mg kg ⁻¹)	688,3	945±63	51,6	60±57	320,6±56,8	350,8±61,4
Cr (mg kg ⁻¹)	99,4	250±7	5,875	18±7	28,1±75,8	118,3±40,90
Cu (mg kg ⁻¹)	159,7	204±6	12,175	20±3	62,5±47,8	55,8±71
Fe (mg kg ⁻¹)	51208,0	76000±152	5204	8501±49	22918,2±36,75	38444,8±31,1
Pb (mg kg ⁻¹)	111,3	400±8	7,525	20±5	37,1±55,7	65±82,2
Mn (mg kg ⁻¹)	878,5	986±11	15,475	42±7	194,9±78,1	267,4±57,5
Ni (mg kg ⁻¹)	33,8	78±7	1,525	5±4	12,1±53,4	18,8±60,2
Ti (mg kg ⁻¹)	11955,6	15000±40	1194,425	1812±17	5052,1±35,3	7392,6±32,5
V (mg kg ⁻¹)	222,9	676±4	18,625	130±2	75,2±40,1	327,7±32,9
Zn (mg kg ⁻¹)	773,0	973±11	3,15	33±30	113,4±100,45	217,4±85,1

No caso do Ba, o valor máximo registrado pelo ICP-OES foi 688,3 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp indicou um valor 37% maior (Tabela 2). Apesar da diferença entre os valores máximos as medias apresentaram uma proximidade de 9,4%. Essa diferença sugere que o FRXp pode estar superestimando os teores de Ba, devido à alta concentração dos teores elementares desse elemento nas amostras e nas amostras de referência (Alqattan, 2024). A análise do Cr revelou que o ICP-OES apresentou um valor máximo de 99,4 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp indicou 250 mg kg⁻¹ (Tabela 2), uma diferença de 151,5%. A média do ICP-OES foi 28,1 mg kg⁻¹, 76,2% menor que a obtida pelo FRXp, que foi 118,3 mg kg⁻¹. Esses resultados indicam que o FRXp tende a superestimar elementos mais leves (Zn e Cr) essa supernotificação também foi observada por Sikora et al. (2021) em seu estudo.

Para o Cu, o valor máximo obtido pelo FRXp demonstrou uma superestimação de 27,7% em relação aos valores obtidos no ICP-OES (Tabela 2). No entanto, as médias foram mais semelhantes entre os dois métodos, apresentando uma diferença 12%. Isso sugere que, embora o FRXp apresente maior variabilidade, seu desempenho para Cu é relativamente próximo ao do ICP-OES. Wan et al. (2019), ao analisar Cu em amostras de solo agrícola na província de Yunnan, no sudoeste da China, identificaram a diferença de 3% nas medias entre as leituras de Cu no FRXp e ICP-MS. Em diferentes tipos de solos, incluindo industriais, residenciais e agrícolas, Liu et al. (2022) observaram médias com um percentual de 7,9% entre os teores de Cu determinados por FRXp (in situ) e ICP-MS, evidenciando a confiabilidade do FRXp para esse elemento. Adicionalmente, a quantificação de Cu pelo ICP-MS reforça a consistência dos resultados obtidos pelo FRXp em solos (POLJAK et al., 2024).

Em relação ao Fe, o valor máximo registrado pelo FRXp foi 48,4% maior que o valor máximo do ICP-OES. A média no ICP-OES foi 22.918,2 mg kg⁻¹, enquanto no FRXp foi 38.444,8 mg kg⁻¹ uma diferença de 67,7%. Esses resultados sugerem que o FRXp pode superestimar os teores de Fe, possivelmente devido ao efeito de matriz química relacionado altos teores do elemento. (USEPA, 2007; TAVARES, 2020).

O valor máximo de Pb apresentado pelo FRXp foi o dobro daquele obtido na leitura realizada com o ICP-OES. A média no ICP-OES foi 37,1 mg kg⁻¹, enquanto no FRXp foi 65 mg kg⁻¹. Para o Mn, o ICP-OES apresentou um valor máximo de 878,5 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp indicou um valor ligeiramente superior, de 986 mg kg⁻¹ o que representa aproximadamente 12,2% de diferença percentual. As médias foram relativamente próximas, sendo 194,9 mg kg⁻¹ no ICP-OES e 267,4 mg kg⁻¹ no FRXp, sugerindo que o desempenho do FRXp para Mn é satisfatório.

A análise do Ni mostrou que o ICP-OES detectou um valor máximo de 33,8 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp apresentou um valor de 78 mg kg⁻¹. A média no ICP-OES foi 12,1 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp indicou um valor superior, de 18,8 mg kg⁻¹. Considerando que o FRXp não detectou Ni em um dos materiais certificados, esses valores devem ser interpretados com cautela, pois indicam possíveis limitações do método para esse elemento. Em concentrações menores, o equipamento é mais adequado para análises qualitativas do que quantitativas (HU et al., 2017; ROMZAYKINA et al., 2024).

No caso do Ti, o valor máximo registrado pelo ICP-OES foi 11.955,6 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp indicou um valor 25,4% maior. As medias apresentam uma proximidade de 46,33%. Esses dados sugerem que o FRXp pode estar superestimando Ti, contudo o FRXp apresenta uma boa recuperação para o elemento possivelmente devido a dissolução incompleta do elemento na digestão em solos.

Para o V, o ICP-OES detectou um valor máximo de 222,9 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp registrou 676 mg kg⁻¹, uma diferença três vezes maior. A média do FRXp foi 327,7 mg kg⁻¹, cerca de três vezes maior do que a obtida pelo ICP-OES, que foi 75,2 mg kg⁻¹. Isso sugere uma superestimação significativa do FRXp para V, o que pode ser explicado pelo tempo de exposição do raios-x na amostra. Em um estudo comparando tempo de detecção do FRXp em amostras de solo e areia, foi concluído que para V, o tempo de detecção seria de 120s para melhorar a sua precisão na determinação (YATSENKO et al, 2025).

O Zn apresentou um valor máximo detectado pelo ICP-OES de 773 mg kg⁻¹, enquanto o FRXp estimou 973 mg kg⁻¹ (Tabela 2). A média do ICP-OES foi 113,4 mg kg⁻¹, enquanto a do FRXp foi 217,4 mg kg⁻¹, quase o dobro. Esse padrão sugere que o FRXp pode estar

superestimando Zn em solos urbanos. Uma situação semelhante foi relatada para Zn no estudo de Sikora et al. (2021), que analisou amostras de solo da bacia hidrográfica agrícola Elm Creek, EUA, uma região impactada pela mineração. Os autores relatam que elementos mais leves tendem a superestimar os valores se comparados ao ICP-OES. Essa diferença sugere que, além das limitações inerentes à determinação de metais por diferentes métodos, a composição e as características do material analisado podem exercer influência significativa nos resultados.

Dessa forma, o ICP-OES demonstrou maior precisão e menor variabilidade nos resultados, tornando-se mais confiável para a quantificação absoluta de metais nos solos analisados. O FRXp, por outro lado, apresentou tendência à superestimação para diversos elementos, principalmente Ba, Cr, Fe, Pb, Ti, V e Zn, sugerindo a necessidade de calibrações mais rigorosas. O método de FRXp teve dificuldades na detecção de Ni, reforçando sua limitação para esse metal em solos urbanos. Entretanto, para elementos como Mn e Cu, os resultados foram comparáveis aos obtidos pelo ICP-OES. Assim, embora o ICP-OES seja o método mais confiável para análises quantitativas, o FRXp pode ser útil para triagens preliminares e análises *in situ*, desde que calibrado corretamente, correlacionado com o ICP-OES e interpretado com cautela.

4.3 Correlações de pearson entre os métodos

Após a realização do teste de normalidade, constatou-se que os dados seguiram uma distribuição normal. Portanto, procedeu-se a análise de correlação de entre os dois métodos (Tabela 3). O teste t de Student indicou um valor de $p > 0,05$ para Ba, demonstrando a ausência de diferença estatisticamente significativa entre as medições de Ba obtidas pelo FRXp e pelo ICP-OES. Em contraste, para os metais Cu, Fe, Pb, Mn, Ti, Zn, Cr e V, o teste resultou em $p < 0,05$, rejeitando a hipótese nula e evidenciando diferenças estatisticamente significativas entre os valores desses elementos obtidos pelos dois equipamentos.

Tabela 4 - Coeficientes de correlação (r) de Pearson entre as concentrações dos elementos determinadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e fluorescência de raios-X portátil (FRXp)

Elemento	r
Ba	0.92
Cr	0.66
Cu	0.93
Fe	0.82
Pb	0.77

Mn	0.92
Ni	0.45
Ti	0.80
V	0.59
Zn	0.75

Elementos, como Cu, Ba e Mn apresentaram correlação muito forte ($>0,90$), enquanto as correlações para Fe, Pb, Ti e Zn foram fortes ($>0,70$), entre os métodos (Tabela 3), indicando que o FRXp tem potencial de fornecer resultados confiáveis e comparáveis ao ICP-OES para esses elementos. Correlação forte para Pb também foi observada no estudo de Schmidt et al. (2024), que analisaram amostras de solo de Montana, EUA. Os valores de Pb obtidos pelo FRXp apresentaram alta correlação com os obtidos pelo ICP-OES, corroborando os resultados de Borges et al. (2020) em solos de áreas úmidas de Minas Gerais. Esses achados reforçam a aplicabilidade do FRXp para a determinação de Pb em diferentes tipos de solo, embora variações regionais e efeitos de matriz devam ser considerados para garantir a precisão das análises.

Por outro lado, Cr e V apresentaram correlação moderada ($< 0,7$) entre os métodos, inclusive com a maior tendência de superestimação dos teores pelo FRXp em relação ao ICP-OES entre todos os elementos testados nesse estudo. Essa superestimação pode estar relacionada à resposta do detector em concentrações elevadas (saturação) ou à incompleta digestão das amostras para determinação no ICP-OES desses elementos mais recalcitrantes. Apesar do uso da digestão por água régia por Tepanosyan et al. (2022), uma metodologia de digestão parcial, os resultados apresentaram correlações semelhantes ao nosso estudo. Zhou et al. (2024) também observaram uma superestimação dos valores obtidos pelo FRXp, mesmo utilizando uma digestão total para determinar as concentrações no ICP-MS.

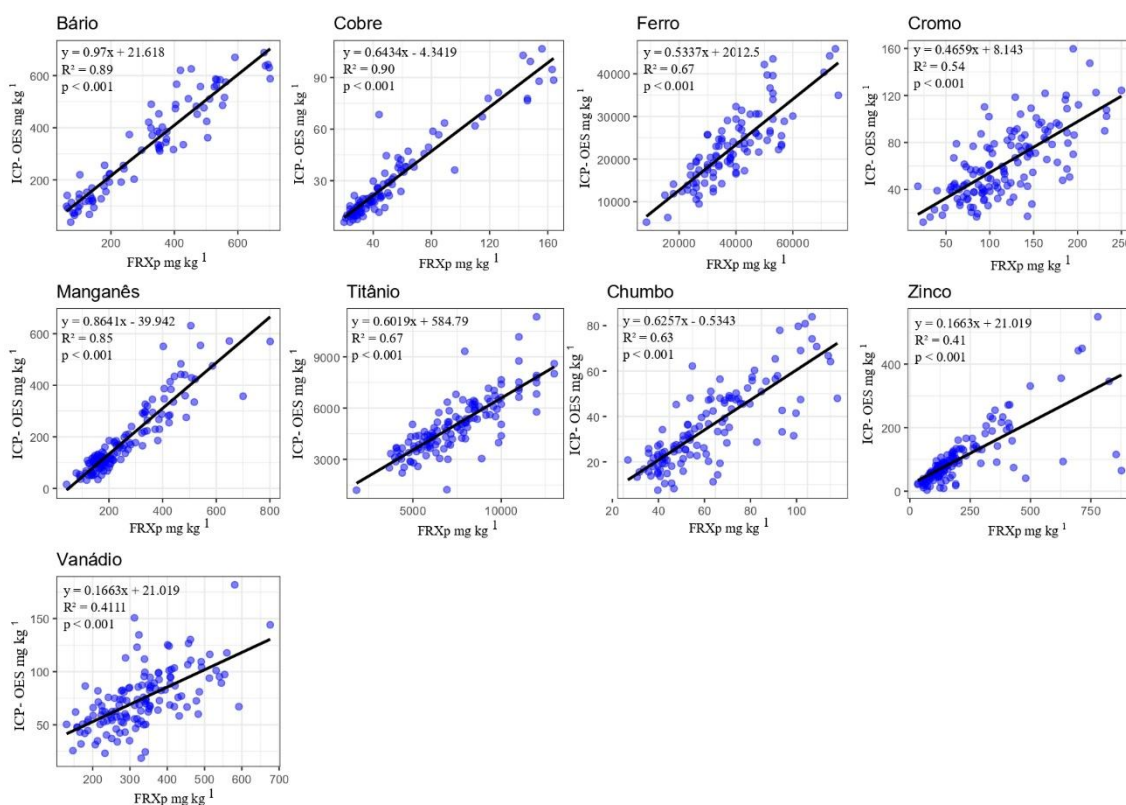
A correlação mais fraca ($< 0,5$) entre os métodos foi observada para o Ni. Essa discrepância pode ser atribuída a interferências espectrais e efeitos de matriz, fatores que influenciam a resposta da fluorescência de raios X (SIKORA et al., 2024). O FRXp demonstrou limitações significativas na detecção desse elemento, com valores próximos a zero em diversas amostras, enquanto o ICP-OES revelou concentrações detectáveis e relativamente homogêneas. Essa diferença indica que o equipamento de FRXp testado pode não ser adequado para a quantificação precisa de Ni nos solos estudados, possivelmente devido à baixa concentração desse elemento e às limitações do método na sua detecção de $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

4.4. Calibração e validação dos dados

A capacidade de um modelo de regressão prever os dados esperados depende da sua confiabilidade, sendo essencial a validação para garantir a exatidão e precisão das estimativas (LIMA et al., 2023). O método de calibração empírica é comumente empregado nesses casos, no qual a equação obtida na regressão linear, baseada em 75% dos dados ($n = 102$) escolhidos aleatoriamente, é validada pelos 25% restantes ($n = 34$). Esse procedimento visa ajustar os resultados do FRXp, reduzindo discrepâncias e aumentando a precisão das estimativas.

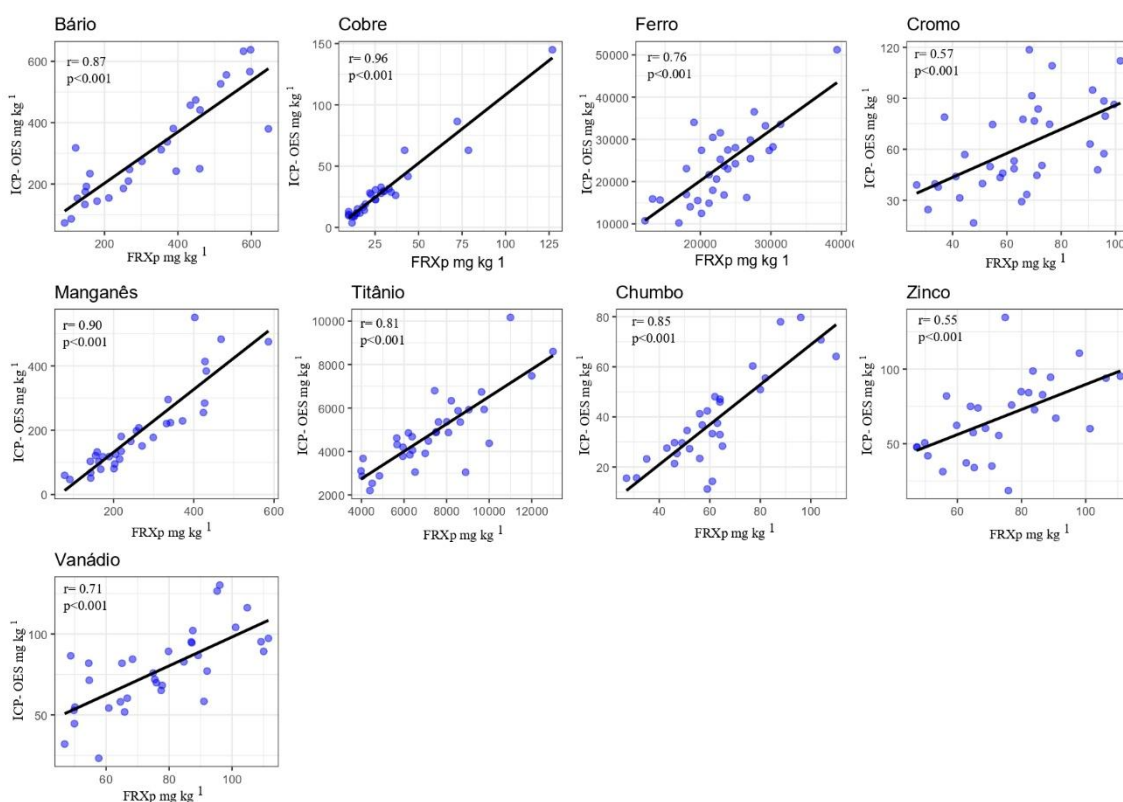
A calibração dos dados do FRXp em relação às medições do ICP-OES foi realizada utilizando um conjunto composto por 75% das amostras (Figura 1). A regressão linear apresentou um alto coeficiente de determinação (R^2) para os metais Ba, Cu e Mn, um R^2 moderado para Ti, Pb e Fe, e um R^2 baixo para V, Zn e Cr. A robustez dos modelos foi assegurada por diversos fatores, incluindo o número de amostras, a ampla faixa de concentração, um valor de $p < 0,001$, menos de 5% de outliers e rigorosas medidas de controle de qualidade nas análises.

Figura 1 - Modelos de regressão entre concentrações dos metais determinados por espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES) e fluorescência de raios X portátil (FRXp) ($n=102$).



Os dados obtidos através dos modelos gerados, baseadas nos 25% restantes das amostras, obtiveram correlações muito fortes para os elementos Cu e Mn, fortes para Ba, V, Ti, Pb e Fe, as correlações moderadas para os elementos Cr e Zn (Figura 2). Vanádio, Cr e Zn apresentaram os coeficientes de determinação (R^2) mais baixos (Figura 1), demonstrando que o modelo não foi eficaz na aproximação de suas concentrações determinadas por ICP-OES. Quando confrontados com os valores da validação realizada com 25% das amostras (Figura 2), esses metais não apresentaram correlações fortes, indicando que o FRXp não foi eficaz para determiná-los, mesmo após a calibração empírica. Resultados semelhantes foram reportados por Zhou et al. (2024) para V em solos; no entanto, os autores observaram altos coeficientes de determinação para Zn e Fe, resultados que não corroboram os valores obtidos na calibração empírica de nosso estudo.

Figura 2 - Correlação entre concentrações dos metais determinados por espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES) e fluorescência de raios X portátil (FRXp) (n=34).



Um dos metais mais bem correlacionados com o ICP-OES pelo FRXp foi o Cu, com coeficientes de determinação (R^2) e correlação (r) elevados e significativos, corroborando a maioria dos estudos que investigam sua quantificação em solos. Durante o processo de validação, observou-se uma alta correlação positiva ($r = 0,96$) entre as técnicas utilizadas, indicando que o FRXp pode ser aplicado como uma ferramenta apropriada para análises de solos contaminados com Cu (POLJAK et al., 2024).

A eficácia do modelo para Pb foi relativamente alta e forte (Figura 2). Esse metal apresentou coeficientes de determinação elevados em estudos com solos de características semelhantes (Romzaykina et al., 2024; Zhou et al., 2024). É importante destacar que diferentes modelos de FRXp possuem distintos limites de detecção, que variam conforme a tensão do tubo e a tecnologia do detector. Equipamentos mais modernos, que empregam tubos de Rh ou Ag operando em máxima capacidade, podem atingir limites de detecção entre 5,0 e 100,0 mg kg⁻¹ para elementos com números atômicos entre 19 e 68, o que pode não incluir o Pb nessas condições analíticas (LEMIERE, 2018).

O FRXp tem sido amplamente utilizado para análises multielementares, especialmente em amostras sólidas. No entanto, seus limites de detecção ainda representam um grande obstáculo para a determinação de alguns elementos. Essa limitação tem gerado debates dentro da comunidade científica, especialmente no que se refere à confiabilidade dos dados gerados por esse equipamento. Modelos de calibração e validação podem ser empregados para melhorar a determinação dos elementos estudados, contudo esses modelos precisam de uma amostragem mais abrangente em outros tipos de solos e frações diferentes afim de possibilitar o uso do FRXp em todos os tipos de solos. Dessa forma, pesquisas adicionais são necessárias para aprimorar os processos de calibração e validação de elementos e solos menos estudados, visando melhorar a confiabilidade do FRXp a longo prazo (MARGUÍ; QUERALT; DE ALMEIDA, 2022).

5 CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a eficácia do FRXp na quantificação dos elementos depende do metal analisado, da sua concentração no solo e dos limites de detecção do equipamento. Os elementos Ba, Cu e Mn apresentaram altas correlações entre os métodos, com coeficientes de determinação (R^2) elevados, sugerindo que o FRXp pode fornecer resultados comparáveis ao ICP-OES para esses metais. Elementos como Ti, Pb e Fe demonstraram correlações moderadas, indicando que, embora o FRXp possa ser utilizado para inferências gerais, ajustes e calibração adicionais são necessários para melhorar a precisão das estimativas. Por outro lado, metais como V, Zn e Cr apresentaram coeficientes de determinação mais baixos e baixas correlações na validação empírica, demonstrando que o FRXp não foi eficaz para a sua quantificação. A maior discrepância foi observada para Ni, que exibiu uma fraca correlação entre os métodos, com o FRXp subestimando significativamente suas concentrações, o que indica que esse equipamento pode não ser adequado para a quantificação precisa desse metal em solos com baixas concentrações.

O FRXp tem potencial para análises multielementares em solos, mas seu uso requer calibrações rigorosas e considerações específicas para cada metal e matriz. Por fim, este estudo destaca a importância de investigações adicionais para aprimorar a calibração e validação do FRXp, especialmente para elementos com fracas correlações. A evolução dos equipamentos e a melhoria nos procedimentos de calibração podem ampliar a aplicabilidade do FRXp como ferramenta complementar para análise ambiental e monitoramento da contaminação do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSALEH, K. A., MEUSER, H., USMAN, A. R., AL-WABEL, M. I., & AL-FARRAJ, A. S. A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 731–739, jan. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.026>

ALQATTAN, ZA, ARTIOLA, JF, WALLS, D., & RAMÍREZ-ANDREOTTA, MD. Avaliação da confiabilidade da fluorescência de raios X portátil para detecção de metais (loides) e status de contaminação do solo. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 8, p. 765, 2024.

<https://doi.org/10.1007/s10661-024-12893-8>

ASHER, ADEDEJI S.; SAMUEL, KAKULU E.; MARY, DAUDA S. Analytical method for comparison of suitable wet digestion methods for heavy metal analysis in soil around a cement industry. **International Journal of Innovation Science**, v. 7, p. 41-47, 2020.

ALI, H., & KHAN, E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 6-19, 2018.

<https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>

BERGHOFF-TETRA., “Last Improvements in Microwave Digestion Systems”, Izmir, Turkey (2004).

BACON, J. R., BUTLER, O. T., CAIRNS, W. R., COOK, J. M., MERTZ-KRAUS, R., & TYSON, J. F. (2019). Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 34(1), 9-58.

BRUKER HANDHELD LLC. S1 TITAN 800: limites de detecção. Dez. 2020

BORGES, C. S., WEINDORF, D. C., NASCIMENTO, D. C., CURI, N., GUILHERME, L. R. G., CARVALHO, G. S., & RIBEIRO, B. T. Comparison of portable X-ray fluorescence spectrometry and laboratory-based methods to assess the soil elemental composition: Applications for wetland soils. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100826, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100826>

DOUVRIS, C., VAUGHAN, T., BUSSAN, D., BARTZAS, G., & THOMAS, R. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. **Science of The Total Environment**, v. 905, p. 167242, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>

DECLERCQ, Y., DELBECQUE, N., DE GRAVE, J., DE SMEDT, P., FINKE, P., MOUAZEN, A. M., ... & VERDOODT, A. A comprehensive study of three different portable XRF scanners to assess the soil geochemistry of an extensive sample dataset. **Remote Sensing**, v. 11, n. 21, p. 2490, 2019.

<https://doi.org/10.3390/rs11212490>

GÜVEN, D.; AKINCI, G. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. **Gazi University Journal of Science**, v. 24, n. 1, p. 29-34, 2011.

HU, B., CHEN, S., HU, J., XIA, F., XU, J., LI, Y., & SHI, Z. BIFENG ET AL. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. **PloS one**, v. 12, n. 2, p. e0172438, 2017.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172438>

ILIEVA, D., SURLEVA, A., MURARIU, M., DROCHIOIU, G., & ABDULLAH, M. M. A. B. Evaluation of ICP-OES method for heavy metal and metalloids determination in sterile dump material. **Solid State Phenomena**, v. 273, p. 159-166, 2018.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.273.159>

JENKINS, E.; GALBRAITH, J.; PALTSEVA, A. Portable X-Ray Fluorescence as a Tool for Urban Soil Contamination Analysis: Accuracy, Precision, and Practicality. **EGUsphere**, v. 2024, p. 1-26, 2024.
<https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-3101>

KALNICKY, Dennis J.; SINGHVI, Raj. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of hazardous materials**, v. 83, n. 1-2, p. 93-122, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7)

LIMA, L. H. V., DA SILVA, F. B. V., ECHEVARRIA, G., & DO NASCIMENTO, C. W. A. The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 6, p. 540, 2024.
<https://doi.org/10.1007/s10661-024-12706-y>

LIU, Siqi; PENG, Biao; LI, Jianfeng. Ecological risk evaluation and source identification of heavy metal pollution in urban village soil based on XRF technique. **Sustainability**, v. 14, n. 9, p. 5030, 2022.
<https://doi.org/10.3390/su14095030>

LÓPEZ-NÚÑEZ, R. Portable X-ray fluorescence analysis of organic amendments: A review. **Applied Sciences**, v. 12, n. 14, p. 6944, 2022.
<https://doi.org/10.3390/app12146944>

LEMIERE, B. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 188, p. 350-363, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>

MCSTAY, Ainsley C.; WALSER, Sandra L.; SIRKOVICH, Eric C.; PERDRIAL, Nicolas; RICHARDSON, Justin B. *Nutrient and toxic elements in soils and plants across 10 urban community gardens: Comparing pXRF and ICP-based soil measurements.* **Journal of Environmental Quality**, v. 51, No. 3, pp. 439-450). 2022.
<https://doi.org/10.1002/jeq2.20346>

MENŠÍK, L., HLISNIKOVSKÝ, L., NERUŠIL, P., & KUNZOVÁ, E. Comparison of the concentration of risk elements in alluvial soils determined by pXRF in situ, in the laboratory, and by ICP-OES. **Agronomy**, v. 11, n. 5, p. 938, 2021.
<https://doi.org/10.3390/agronomy11050938>

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; DE ALMEIDA, E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. **Chemosphere**, v. 303, p. 135006, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>

POLJAK, M., ZGORELEC, Ž., KISIĆ, I., KUHARIĆ, Ž., & PERČIN, A. Comparison of AAS, ICP-MS, and pXRF Performance for Copper Analysis in Agricultural Soils. **Journal of Central European Agriculture**, v. 25, n. 2, p. 580-587, 2024.
<https://doi.org/10.5513/JCEA01/25.2.4279>

POTTS, P. J., ELLIS, A. T., HOLMES, M., KREGSAMER, P., STRELI, C., WEST, M., & WOBRAUSCHEK, P. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 15, n. 10, p. 1417-1442, 2000.
<https://doi.org/10.1039/B005284L>

RAVANSARI, R; WILSON, C.; TIGHE, M. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method. **Environment International**, v. 134, p. 105250, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105250>

ROMZAYKINA, O. N., SLUKOVSKAYA, M. V., PALTSEVA, A. A., LOSEV, A. I., KORNEYKOVA, M. V., & VASENEV, V. I. Rapid assessment of soil contamination by potentially toxic metals in the green spaces of Moscow megalopolis using the portable X-ray analyzer. **Journal of Soils and Sediments**, p. 1-18, 2024.
<https://doi.org/10.1007/s11368-024-03758-1>

SILVA, S. H. G., SILVA, E. A., POGGERE, G. C., GUILHERME, L. R. G., & CURI, N. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, 80-92, 2021.
<https://doi.org/10.1590/1413-70542018421009117>

SILVA, SHG, RIBEIRO, BT, GUERRA, MBB, DE CARVALHO, HWP, LOPES, G., CARVALHO, GS, WEINDORF, DC. pXRF em solos tropicais: Metodologia, aplicações, conquistas e desafios. **Advances in agronomy**, 167, 1-62, 2021.

SILVA, H. F., SILVA, N. F., OLIVEIRA, C. M., & MATOS, M. J. Heavy metals contamination of urban soils—A decade study in the city of lisbon, portugal. **Soil Systems**, v. 5, n. 2, p. 27, 2021.
<https://doi.org/10.3390/soilsystems5020027>

SENILA, M. Recent advances in the determination of major and trace elements in plants using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Molecules**, v. 29, n. 13, p. 3169, 2024.
<https://doi.org/10.3390/molecules29133169>

SHUTTLEWORTH, E. L., EVANS, M. G., HUTCHINSON, S. M., & ROTHWELL, J. J. (2014). Assessment of lead contamination in peatlands using field portable XRF. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-13.

<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1844-2>

SHAHBAZI, K; BEHESHTI, M. Comparison of three methods for measuring heavy metals in calcareous soils of Iran. *SN Applied Sciences*, v. 1, p. 1-19, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1578-x>

SIKORA, A. L., MAGUIRE, L. W., NAIRN, R. W., & KNOX, R. C. A comparison of XRFs and ICP-OES methods for soil trace metal analyses in a mining impacted agricultural watershed. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 193, p. 1-20, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s10661-021-09275-9>

SCHMIDT, K.; AUTENRIETH, D.; NAGISETTY, R. A comparison of field portable X-ray fluorescence (FP XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for analysis of metals in the soil and ambient air. *Research Square*, 2024.

<https://10.21203/rs.3.rs-3849271/v1>

TIAN, K., HUANG, B., XING, Z., & HU, W. In situ investigation of heavy metals at trace concentrations in greenhouse soils via portable X-ray fluorescence spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 11011-11022, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1405-8>

THOMAS, R. Practical Guide to ICP-MS and Other Atomic Spectroscopy Techniques: A Tutorial for Beginners. *CRC Press*, 2023.

<https://doi.org/10.1201/9781003187639>

TEPANOSYAN, G; HARUTYUNYAN, N; SAHAKYAN, L. Revealing XRF data quality level, comparability with ICP-ES/ICP-MS soil PTE contents and similarities in PTE induced health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 44, n. 6, p. 1739-1750, 2022.

<https://doi.org/10.1007/s10653-021-01079-7>

TAVARES, T. R., MOUAZEN, A. M., ALVES, E. E. N., DOS SANTOS, F. R., MELQUIADES, F. L., PEREIRA DE CARVALHO, H. W., & Molin, J. P. Assessing soil key fertility attributes using a portable X-ray fluorescence: A simple method to overcome matrix effect. *Agronomy*, v. 10, n. 6, p. 787, 2020.

US Environmental Protection Agency. (1997). Comparison of microwave vs. hot-plate digestion for nine real-world river sediments. *Journal of Environmental Quality*, 26, 764–768.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. Washington, D.C.: USEPA, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2020.

WAN, M., HU, W., QU, M., TIAN, K., ZHANG, H., WANG, Y., & HUANG, B. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils. **Ecological Indicators**, v. 101, p. 583-594, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.069>

WIECZOREK, K., TUREK, A., SZCZESIO, M., & WOLF, W. M. Comprehensive evaluation of metal pollution in urban soils of a post-industrial city—A case of Łódź, Poland. **Molecules**, v. 25, n. 18, p. 4350, 2020.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9>

WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S. Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 5, p. 1384-1392, 2020.

<https://doi.org/10.1002/saj2.20151>

WU, C. M., TSAI, H. T., YANG, K. H., & WEN, J. C. How reliable is X-ray fluorescence (XRF) measurement for different metals in soil contamination?. **Environmental Forensics**, v. 13, n. 2, p. 110-121, 2012.

YANG, P., DROHAN, P. J., YANG, M., & LI, H. Spatial variability of heavy metal ecological risk in urban soils from Linfen, China. **Catena**, v. 190, p. 104554, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104554>

YATSENKO, V., DATSKO, O., BUTENKO, A., KOVALENKO, I., & BAKUMENKO, O. Optimization of time for portable X-ray fluorescence analysis across different substrates. **Journal of Ecological Engineering**, v. 26, n. 5, 2025.

<https://doi.org/10.12911/22998993/200797>

XIA, F., HU, B., SHAO, S., XU, D., ZHOU, Y., ZHOU, Y., ... & SHI, Z. Improvement of spatial modeling of Cr, Pb, Cd, As and Ni in soil based on Portable X-ray Fluorescence (PXRF) and Geostatistics: A case study in East China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 15, p. 2694, 2019.

<https://doi.org/10.3390/ijerph16152694>

ZHOU, S., CHENG, Q., WEINDORF, D. C., YANG, B., GONG, Z., & YUAN, Z. Multiple approaches for heavy metal contamination characterization and source identification of farmland soils in a metal mine impacted area. **Applied Geochemistry**, v. 174, p. 106125, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106125>