

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**USO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA NA
CARACTERIZAÇÃO DE SOLO: UM ESTUDO DE
TOPOSEQUÊNCIA EM BACIA RURAL UTILIZANDO
ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NATARA DUANE BORGES DE CASTILHOS

GUARAPUAVA – PR

2014

NATARA DUANE BORGES DE CASTILHOS

**USO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA NA
CARACTERIZAÇÃO DE SOLO: UM ESTUDO DE
TOPOSEQUÊNCIA EM BACIA RURAL UTILIZANDO
ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades

Orientador

Prof. Dr. Edivaldo Lopez Thomaz

Coorientador

GUARAPUAVA-PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

C352u

Castilhos, Natara Duane Borges de

Uso de fluorescência de raios X e espectrometria de raios gama na caracterização de solo: um estudo de topossequência em bacia rural utilizando análise de componentes principais / Natara Duane Borges de Castilhos. -- Guarapuava, 2014
xvi, 81 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, 2014

Orientador: Fábio Luiz Melquiades

Co-orientador: Edivaldo Lopez Thomaz

Banca examinadora: Maria Josefa Santos Yabe, Rodrigo Oliveira

Bastos

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Química analítica. 3. Solo. 4. Fluorescência de raios X por dispersão em energia. 5. Espectrometria de raios gama. 6. Análise de componentes digitais. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química aplicada.

CDD 542

NATARA DUANE BORGES DE CASTILHOS

**USO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA NA
CARACTERIZAÇÃO DE SOLO: UM ESTUDO DE
TOPOSSEQUÊNCIA EM BACIA RURAL UTILIZANDO
ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2014.

Prof(a). Dr(a). Maria Josefa Santos Yabe - UEL

Prof(a). Dr(a). Rodrigo Oliveira Bastos – UNICENTRO

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades

Orientador

Prof. Dr. Edivaldo Lopez Thomaz

Coorientador

GUARAPUAVA-PR

2014

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família, principalmente à minha mãe por acreditar em meu potencial. À minha avó, que infelizmente não está mais presente para participar dessa conquista, por ter sido bem mais que uma avó.

Aos amigos por estarem sempre dando forças para seguir em frente, com alegria. Tanto os antigos como os novos conquistados nessa cidade. A Paola, por ser a irmã mais velha que não tenho e me aconselhar sempre e me estender a mão.

Ao meu namorado, Filipe, por ter paciência nas minhas diversas fases.

Ao professor Dr. Fábio Luiz Melquiades, pela confiança, apoio, incentivo e por todo o conhecimento compartilhado que contribuiu muito para meu amadurecimento acadêmico e profissional.

A todos os membros do Grupo de Física Nuclear Aplicada, pelas sugestões, críticas e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao grupo GERX, de Campinas, por emprestar o equipamento e terem sido bem receptivos e terem compartilhado o conhecimento.

Ao professor Edivaldo Thomaz Lopes pelas sugestões e contribuições relacionadas ao trabalho.

À banca por estar presente para o encerramento desse projeto.

Aos membros da Diretoria, da Comissão da Pós-Graduação em Química Aplicada da UNICENTRO.

À CAPES pelo incentivo a pesquisa.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X	4
3.1.1 Fundamentos	4
3.1.2 Efeito de interferências na fluorescência de raios X	8
3.1.3 Fluorescência de raios X por dispersão em energia	10
3.2 Espectrometria de raios gama	11
3.2.1 Fundamentos	11
3.3 Quimiometria	16
3.3.1 Análise de componentes principais	17
3.4 Solo	20
3.4.1 Técnicas analíticas para a análise de solo	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Área de estudo	25
4.2 Amostragem e preparação de amostras	27
4.3 Instrumentação	29
4.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão em energia	29
4.3.2 Espectrometria de raios gama	30
4.4 Análise de componentes principais	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 PCA com dados espectrais	32
5.1.1 Dados espectrais de EDXRF	32
5.1.2 Dados espectrais de espectrometria de raios gama	38
5.1.3 Discussão comparativa dos PCAs com dados de espectros	41
5.2 PCA com dados quantitativos	42
5.2.1 Dados quantitativos de EDXRF	42
5.2.2 Dados quantitativos de espectrometria de raios gama	49
5.2.3 Discussão comparativa dos dados quantitativos	53
6. CONCLUSÕES	54

7. TRATAMENTO DE RESÍDUOS.....	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição
Ac	Actíneo
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (Internacional Atomic Energy Agency)
Al	Alumínio
ANN	Rede neural artificial
As	Arsênio
At	Astato
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
CANMET-SO-2	Padrão de solo
CANMET-SO-3	Padrão de solo
CCA	Análise de correlação canônica
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
CRM-008	Material de referência certificado de solo
CRM-0029	Material de referência certificado de lodo de esgoto
Cs	Césio
Cu	Cobre
DA	Análise discriminante
Fe	Ferro
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia
eU	Urânio equivalente
eTh	Tório equivalente
FA	Análise fatorial
F-AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
Fr	Frâncio
K	Potássio
KNN	K vizinhos mais próximos
HCA	Análise de agrupamento hierárquico

He	Hélio
Hg	Mercúrio
IAEA-04	Padrão de sedimento de lago
ICP-OES	Espectrometria óptica de emissão atômica plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa
IPT-42	Padrão de argila
IPT-51	Padrão de refratário
IPT-57	Padrão de refratário
IPT-63	Padrão de refratário
IPT-134	Padrão de refratário
L	Loadings
LDA	Análise discriminante linear
Matriz Σ	Matriz de variância-covariância
Matriz R	Matriz de correlação
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Nist-1632	National Institute of Standards and Technology – Oligoelementos em carvão (betuminoso)
Nist-2702	National Institute of Standards and Technology – Sedimento marinho
Np	Neptúnio
NRCC- HISS-1	Padrão de sedimento marinho
NRCC- MESS-2	Padrão de sedimento marinho
P	Fósforo
Pa	Protactíneo
Pb	Chumbo
PC	Componente principal

PCA	Análise de componentes principais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
Po	Polônio
Ra	Rádio
Rn	Radônio
RTC-408	Padrão de solo
S	Scores
Sc	Escândio
Si	Silício
SIMCA	Modelagem independente suave de classe analógica
Sn	Estrôncio
SRM-1646-A	Padrão de sedimento de estuário
SRM-2710	Padrão de solo de Montana
SRM-2711	Padrão de solo de Montana
Th	Tório
Ti	Titânio
Tl	Tálio
U	Urânio
V	Vanádio
V1	Vertente 1
V2	Vertente 2
XRF	Fluorescência de raios X
Y	Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos iniciais e finais das séries radioativas (extraída de Burcham, 1974).	12
Tabela 2. Lista dos membros da cadeia do Urânio, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).	13
Tabela 3. Lista dos membros da cadeia do Actínio, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).	14
Tabela 4. Lista dos membros da cadeia do Tório, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).	15
Tabela 5. Nomenclatura e altitude das amostras. P = ponto e V = vertente.	29
Tabela 6. Concentração dos elementos (Al, Fe, Ti, Ca, Mn e K) nos materiais de referência certificados utilizados para verificação da acurácia das curvas de calibração para EDXRF.	42
Tabela 7. Concentração dos elementos encontrados no solo por EDXRF, em percentagem.....	43
Tabela 8. Concentração média para Ca, K e Mn encontrados no solo por EDXRF. Valores em mg Kg-1.	45
Tabela 9. Concentração de K, eU e eTh para as amostras de solo obtidas por espectrometria de raios gama.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do efeito fotoelétrico e processo de estabilização do átomo envolvendo elétrons internos.	4
Figura 2. Representação do efeito Auger.	5
Figura 3. Diagrama de transição de raios X e suas respectivas denominações.	6
Figura 4. Rendimento da fluorescência como função do número atômico.	6
Figura 5. Representação dos efeitos Compton e Rayleigh.	7
Figura 6. Representação dos fenômenos de absorção; B: elemento de interesse; Eb: Emissão de B; A: elementos interferentes; I1, I2, I3: Intensidades de emissão de B.	9
Figura 7. Representação dos fenômenos de intensificação; B: elemento de interesse; A: elementos interferentes; Ea: Emissão de A; I1, I2, I3: Intensidades de emissão de B. ...	10
Figura 8. Esquema de aplicações da análise de componentes principais.	17
Figura 9. A matriz X ao sofrer a transformada se decompõe em matrizes menores e uma matriz de resíduo.	18
Figura 10. Representação de um conjunto de dados para o qual foram geradas as PCs.	19
Figura 11. Localização da área de Estudo.	25
Figura 12. Mapa de uso do solo.	26
Figura 13. Vertente 1 composta de erva-mate, aveia e tabaco.	27
Figura 14. Vertente 2 composta exclusivamente de tabaco com plantio maior que 30 anos.	28
Figura 15. Perfil de referência floresta nativa.	28
Figura 16. Espectro de EDXRF das 79 amostras utilizadas na análise de PCA.	32
Figura 17. Dispersão das amostras. a) Scores e b) Loadings de PC1 x PC2 para EDXRF. Dados espectrais na faixa de 0-40 keV.	34
Figura 18. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por EDXRF 0-40 keV. .	35
Figura 19. a) Gráfico de Scores com classificação por ponto de amostragem, b) Gráfico de Loadings de PC1 x PC2 e c) Gráfico de Scores de PC1 x PC2 com classificação por profundidade. Faixa de 10-40 keV.	37
Figura 20. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por EDXXRF 10-40 keV.	38

Figura 21. Espectro da sobreposição dos picos de espectrometria de raios gama, com destaque para região de interesse e para os picos utilizados na quantificação dos elementos.....	38
Figura 22. Gráfico de a) Scores e b) Gráficos de Loadings de PC1 x PC3 na faixa de 270-3000 KeV.....	40
Figura 23. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por Espectrometria de raios gama.....	41
Figura 24. Valores de concentração para os principais elementos determinados por EDXRF de acordo com a vertente e posição, com seu respectivo desvio-padrão.....	46
Figura 25. Dispersão das amostras nos componentes em PC1 X PC2 para os valores de concentração obtidos por EDXRF.....	48
Figura 26. Análise de agrupamentos das amostras de Biplot com os 6 elementos (Al, Fe, Ca, Mn, Ti e K).....	48
Figura 27. Valores de concentração com seu respectivo desvio-padrão, para K, eU e eTh nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm de profundidade.....	50
Figura 28. Bi-plot de PC1 x PC2 para a concentração de radionuclídeos.....	52
Figura 29. Análise de agrupamentos das amostras de Biplot com os 3 elementos (K, U e Th).....	52

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	18
------------------------	----

RESUMO

Natara Duane Borges de Castilhos. Uso de fluorescência de raios X e espectrometria de raios gama na caracterização de solo: Um estudo de topossequência em bacia rural utilizando análise de componentes principais.

O solo não é um meio homogêneo e depende de variáveis morfológicas para a sua classificação. As propriedades físicas e químicas dos solos tem um papel importante na avaliação das diferentes assinaturas geoquímicas, qualidade do solo, discriminação, tipo de uso, proveniência e degradação do solo. O objetivo deste estudo foi caracterizar a composição elementar e discriminar o solo de duas vertentes utilizadas para agricultura. As amostras foram coletadas em sequências topográficas e em profundidade e foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) e espectrometria de raios gama combinadas com análise de componentes principais (PCA). A área de estudo foi uma pequena bacia rural no Arroio Boa Vista, localizada no município de Guamiranga, Brasil. Todas as PCAs forneceram resultados semelhantes, tanto EDXRF como espectrometria de raios gama agruparam os dados em amostras que se localizavam na parte superior, inferior e zona ripária da bacia. As duas vertentes apresentam, em geral, o mesmo comportamento independente do histórico de uso. A partir deste estudo, concluiu-se que ambas as técnicas podem ser utilizadas para classificar os solos. As metodologias são promissoras e podem ser empregadas para estudar a dinâmica do solo da área de estudo.

Palavras chave: solo, fluorescência de raios X por dispersão em energia, espectrometria de raios gama, análise de componentes principais.

ABSTRACT

Natara Duane Borges de Castilhos. Using X-ray fluorescence spectrometry and gamma rays in the characterization of soil: A study of toposequence in rural catchment using principal component analysis.

Soil is not a homogeneous medium and depends on morphological variables for classification. Physical and chemical properties of the soil plays an important role in the evaluation of different geochemical signatures, soil quality, discrimination of land use type, provenance and soil degradation. The aim of this study was to characterize the elemental composition of the soil and discriminate two agriculture strands. The samples were collected in topographic sequences and depth and were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and Gamma Ray Spectrometry combined with principal component analysis (PCA). The study area was a small rural catchment, located in the Guamiranga city, Brazil. All PCAs provided similar results as both EDXRF and gamma ray spectrometry grouped data on samples that were located on the top, bottom and riparian zone of the basin. The two sides have, in general, the same behavior regardless of cropping history. From this study, it was concluded that both techniques can be used to classify soils. The methodologies are promising and may be used to study the dynamics of the soil of the study area.

Keywords: soil, fluorescence X-ray energy dispersive spectrometry, gamma rays, principal components analysis.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização do solo em uma bacia é um fator importante para a agricultura e a conservação do meio ambiente. O solo não é um meio homogêneo e sua classificação depende de variáveis morfológicas. Propriedades físicas e químicas dos solos tem um papel importante na avaliação das diferentes assinaturas geoquímicas, qualidade do solo, discriminação de terra, tipo de uso, proveniência e degradação do solo (Franz et al., 2013; Hernández et al., 2007).

A composição elementar de solos e sedimentos é amplamente utilizada para estabelecer a origem de metais pesados, avaliar a influência antrópica e a geoquímica de sedimentos (Glasby et al., 2004). Além dos elementos majoritários, os elementos traço e radionuclídeos naturais são essenciais para muitos estudos ambientais (Navas et al., 2007).

Devido aos avanços da instrumentação analítica é possível gerar grandes volumes de dados, que são difíceis de avaliar utilizando métodos estatísticos univariados, pela sua complexidade e a sua natureza multivariada. Conseqüentemente, os métodos multivariados têm sido amplamente aplicados para investigar e interpretar as grandes quantidades de dados gerados pelos métodos de espectrometria (Dragovic et al., 2006). Estudos utilizando a estatística multivariada e dados de composição elementar permitem interpretações robustas de aspectos geoquímicos e geológicos (Gallego et al., 2013).

A análise de componentes principais (PCA), também conhecida como transformada de Karhunen-Loeve, é um método estatístico multivariado utilizado para a redução de dimensionalidade de conjuntos de dados, extração de características e projeção de dados multivariados (Sena et al., 2002).

Recentemente, alguns pesquisadores utilizaram fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) aliada a métodos estatísticos multivariados de análise com objetivos diferentes, por exemplo, na agricultura para determinação de parâmetros de qualidade da proveniência e classificação do solo (Barsbyetal, 2012; Kaniu et al., 2012; Cisterna et al., 2011; Comero et al., 2011; Wastoski et al., 2010; Ye et al., 2010; Bramley et al., 2009; Thomaz et al., 2009; Herpin et al., 2002; Sena et al., 2002). Além disso, é crescente o uso de espectrometria de raios gama para caracterização de solos (Charro et al., 2013; Fajkovic et al., 2013; Nenadovic et al., 2012; Dragovic et al., 2006), inclusive com a utilização de análise multivariada (Dragociv et al., 2007). A

principal contribuição destes trabalhos está no uso de técnicas de análise multivariada com dados de solos, sedimentos e rochas, permitindo uma avaliação diferenciada dos resultados em relação aos métodos convencionais.

A caracterização de solos com as metodologias de EDXRF e espectrometria de raios gama, no tocante à composição de solos, aliada à PCA originou o trabalho descrito nessa dissertação, visando obter informações sobre a dinâmica de solos.

Esse projeto é continuação de uma pesquisa exploratória sobre as diferenças na composição química elementar da Bacia Arroio da Boa Vista – PR, que possuía o objetivo de apresentar uma metodologia direta, não destrutiva e com preparação simples de amostra, a fim de discriminar diferentes tipos de uso do solo, empregando EDXRF e análise multivariada. O resultado da metodologia foi promissor para discriminar diferentes tipos de uso do solo (Melquiades et al., 2013).

O texto desta dissertação inicia-se com uma introdução geral, tópico 1. O tópico 2 apresenta os objetivos do trabalho, o tópico 3 descreve o referencial teórico e o tópico 4 a parte experimental, subdividido em duas partes, uma sendo sobre EDXRF e outra sobre espectrometria de raios gama. O tópico 5, Resultados e Discussão, foi dividido de acordo com a metodologia utilizada, e também se a análise era do espectro direto ou dos dados quantitativos gerados pelos espectros. O tópico 6 expõe as conclusões do trabalho, específicas para cada um dos quatro conjuntos de dados gerados, seguido do tópico 7 que descreve o destino dos resíduos gerados durante a execução do trabalho.

Para fins de organização do texto, as siglas em inglês serão mantidas, pois são termos muito utilizados e conhecidos da comunidade científica da área.

2. OBJETIVOS

Caracterizar a composição química elementar e discriminar o solo de duas vertentes utilizadas para a agricultura fazendo uso de fluorescência de raios X e espectrometria de raios gama.

2.1 Objetivos específicos

Interpretar a dinâmica de solo com análise de componentes principais em sequência topográfica e em profundidade.

Discriminar amostras de solo quanto à composição química elementar, aplicando análise estatística multivariada, especificamente análise de componentes principais.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

3.1.1 Fundamentos

O uso da espectrometria de raios X foi apresentado por Henry Moseley, em um trabalho em 1913 (Moseley, 1914). O método de fluorescência foi primeiramente utilizado por Glocker e Shreiber, em 1928, mas alguns problemas relacionados à excitação de raios X, detectores e analisadores fizeram a técnica avançar só depois da metade dos anos 40, quando foi redescoberta por Freidman e Birks (Jenkins, 1999; Jenkins, 1995).

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica espectroscópica de emissão atômica fundamentada no efeito fotoelétrico (Jenkins, 1999; Skoog, 1992). Se uma partícula ou uma radiação de alta energia atinge um elétron de uma camada interna de um átomo, e a energia (E) dessa partícula é maior que a energia de ligação (E_0) do elétron no átomo, é possível que o elétron seja ejetado, com energia cinética ($E - E_0$) equivalente à diferença entre a energia inicial da partícula e a energia de ligação do elétron no átomo. O elétron quando ejetado é chamado de fotoelétron e essa interação é chamada de efeito fotoelétrico, (Figura 1) (Jenkins, 1999).

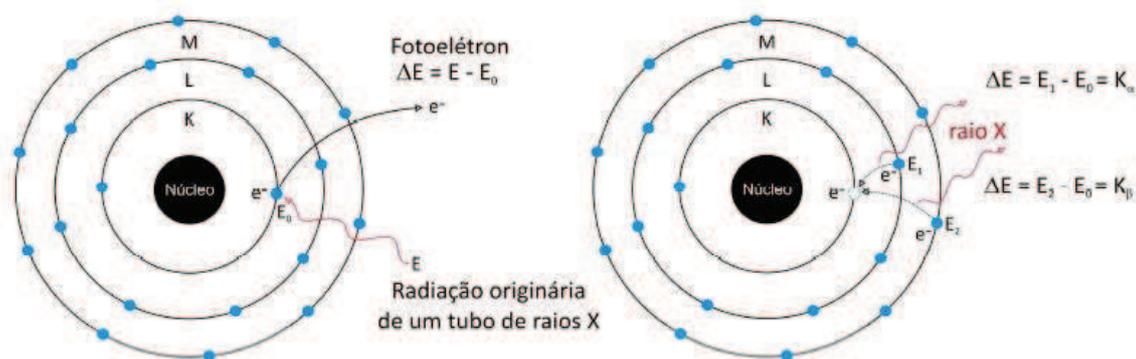


Figura 1. Representação do efeito fotoelétrico e processo de estabilização do átomo envolvendo elétrons internos.

Fonte. Adaptado de Amptek (www.amptek.com).

Quando o elétron é ejetado, uma vacância é formada, deixando o átomo em um estado instável. Existem dois processos para que o átomo retome seu estado original: O primeiro processo envolve a transferência de um elétron de uma camada mais externa para preenchimento da vacância, permitindo que o átomo recupere sua estabilidade. A

diferença de energia do elétron transferido pode ser liberada na forma de fótons de raios X. Assim, como todos os fótons de raios X emitidos têm energia proporcional à diferença entre o estado inicial e final de um determinado átomo, as linhas emitidas por um determinado elemento serão características do mesmo (Jenkins, 1999).

O segundo processo, o efeito Auger, envolve um rearranjo que não resulta na emissão de fótons de raios X, mas na emissão de outros fotoelétrons, chamados de elétrons Auger. A energia de desexcitação de um elétron que sai de um nível maior para um de menor energia é transferida para um terceiro elétron que deixa o sistema, (Figura 2).

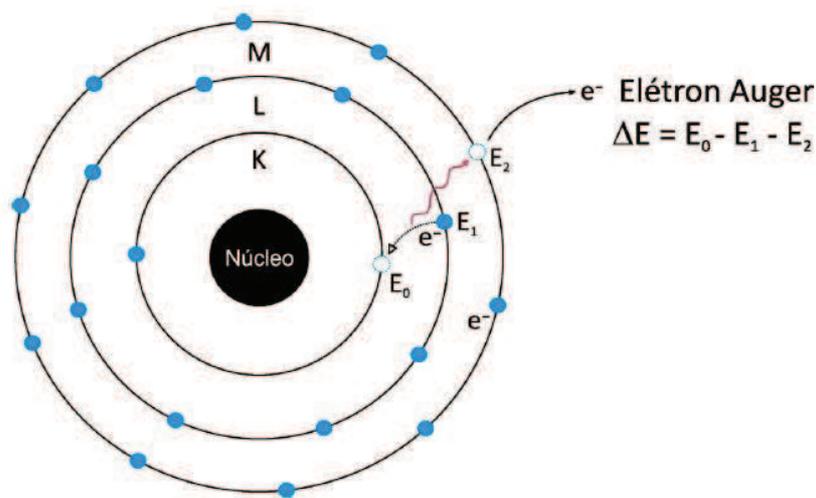


Figura 2. Representação do efeito Auger.
Fonte. Adaptado de Amptek (www.amptek.com).

Dependendo das camadas envolvidas nesta transição de elétrons, as emissões de raios X recebem uma nomenclatura específica. A camada onde foi gerada a vacância é que determina a nomenclatura da emissão. Ao mesmo tempo, se o elétron veio da camada mais próxima, a emissão do fóton de raios X será denominada de α e as camadas posteriores sucessivamente de β , γ , etc., conforme o esquema da Figura 3 (Jenkins, 1999).

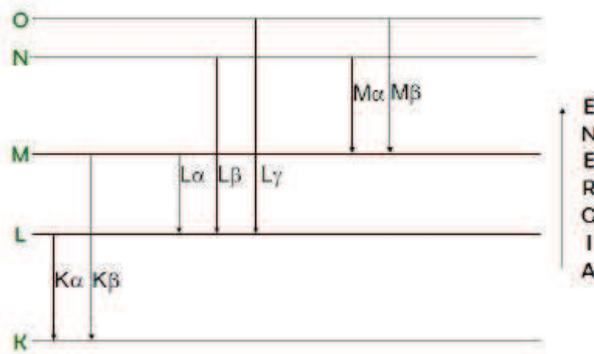


Figura 3. Diagrama de transição de raios X e suas respectivas denominações.
Fonte. Adaptado de Amptek (www.amptek.com).

Como existem dois efeitos diferentes (emissão de raios X e emissão de elétrons Auger) competindo entre si, e somente um deles irá resultar na produção de fótons característicos de raios X, a intensidade emitida será proporcional à efetividade desses dois processos. A essa razão dá-se o nome de rendimento da fluorescência (Jenkins, 1999).

A Figura 4 mostra as curvas de rendimento da fluorescência em função do número atômico. Nota-se o baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L para os elementos de número atômico até 60 (Jenkins, 1999).

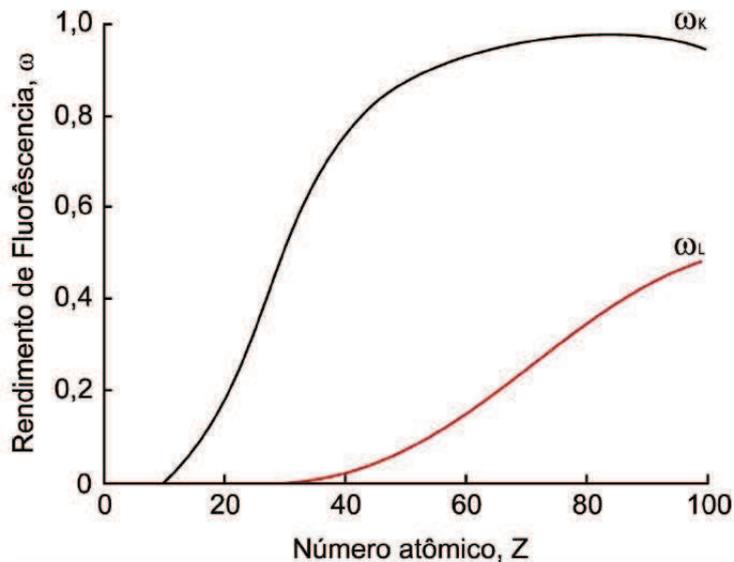


Figura 4. Rendimento da fluorescência como função do número atômico.
Fonte. Adaptado de Jenkins, 1999.

Dependendo da matriz da amostra e do valor de energia utilizado, nem toda a energia incidente é utilizada para gerar as vacâncias. A interação da energia com a matéria também pode resultar nos seguintes efeitos: espalhamentos Rayleigh (Chakraborti, 2007), Compton (Gysel, 2003) e Raman (Myzuno, 1967).

O processo de espalhamento ocorre quando um fóton de raios X incidente interage com os elétrons, sem que haja absorção ou emissão. O efeito fotoelétrico é mais intenso para números atômicos maiores. Para os elementos leves é mais marcante o baixo coeficiente de absorção para a radiação X, devido à alta intensidade de elétrons Auger. (Jenkins, 1999).

O espalhamento Rayleigh (ou espalhamento coerente) ocorre quando a interação entre o fóton de raios X e o elemento alvo é elástica. Como não há perda de energia no processo de colisão, a radiação espalhada retém exatamente o mesmo comprimento de onda do feixe incidente, conforme ilustra a Figura 5.

O espalhamento Compton (ou espalhamento incoerente) ocorre quando o fóton espalhado perde uma pequena parte de sua energia durante a colisão, espalhamento inelástico, especialmente quando o elétron com o qual colide está fracamente ligado ao átomo, Figura 5.

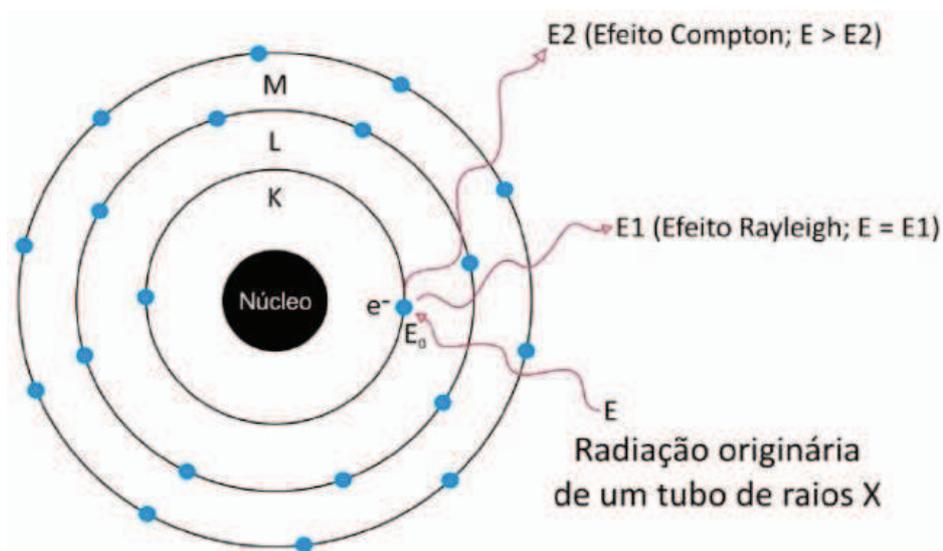


Figura 5. Representação dos efeitos Compton e Rayleigh.
Fonte. Adaptado de Amptek (www.amptek.com).

O espalhamento Raman de raios X (ou espalhamento eletrônico) é outro espalhamento inelástico que ocorre. Neste caso, a perda de energia de fótons é acompanhada pela migração de elétrons da camada K. A teoria do espalhamento Raman

de raios X foi aceita pelo meio científico somente após a publicação do trabalho de Mizuno & Ohmura, em 1967, com considerações teóricas a respeito desse efeito que foram demonstradas experimentalmente no mesmo ano, por um trabalho publicado por Suzuki.

Até poucos anos atrás a técnica de espectrometria de raios X era utilizada somente na análise de constituintes inorgânicos. Recentemente, alguns trabalhos na área utilizam justamente a região de espalhamento para obter informações de compostos orgânicos de amostras. Por exemplo, Alexandre e Bueno, 2006, classificaram sementes de espécies e variedades de cravos e espécies de bananas considerando o espalhamento da radiação X como medida analítica.

3.1.2 Efeito de interferências na fluorescência de raios X

Existem dois fatores que se constituem como os principais limitantes para a técnica de fluorescência de raios X. São elas, a baixa sensibilidade da técnica e as interferências da matriz (Nagata et al., 2001). A fluorescência é uma técnica susceptível a três tipos de interferências: efeitos espectrais, efeitos da matriz e efeitos interelementares.

Os efeitos espectrais são devido à sobreposição das linhas de emissão no espectro de raios X. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal ou secundária, de outro elemento presente na amostra. Quando a interferência espectral ocorre, várias alternativas podem ser utilizadas para contornar os efeitos, como a escolha de uma linha espectral alternativa, processos de separação química ou métodos matemáticos.

Os efeitos físicos da matriz são causados pela falta de homogeneidade da amostra (Jenkins, 1999), em XRF é agravado pelo tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. A diferença de granulometrias dificulta a irradiação homogênea, o que acarreta um sombreamento das partículas menores. Este tipo de interferência é minimizado pelos processos de trituração, peneiramento e posterior homogeneização da amostra.

Os efeitos interelementares são causados pela absorção ou intensificação do sinal de emissão do elemento de interesse por elementos que constituem a matriz da amostra. O fenômeno acontece quando um feixe de raios X passa através da matéria e

sofre atenuação, ou redução na sua intensidade, como consequência de uma série complexa de interações com os átomos. O processo de absorção está representado na Figura 6, na qual o analito B pode sofrer perda da intensidade de fluorescência devido à competição dos outros elementos presentes na matriz amostral; tal efeito é denominado efeito de absorção primária. Existem também processos de absorção secundária, que estão relacionados com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse (B), por parte de outros elementos presentes (Nagata et al., 2001).

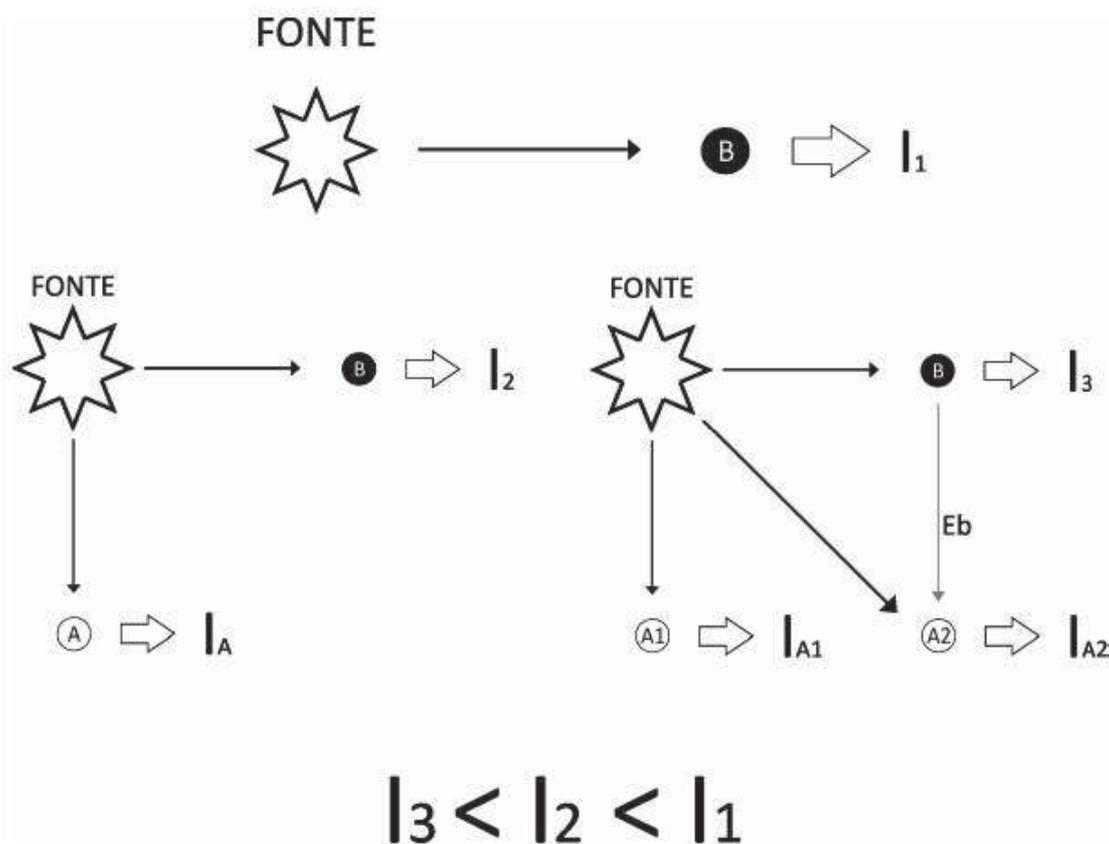


Figura 6. Representação dos fenômenos de absorção; B: elemento de interesse; Eb: Emissão de B; A: elementos interferentes; I_1 , I_2 , I_3 : Intensidades de emissão de B. **Fonte.** Adaptado de Nagata et al., 2001.

A intensificação da XRF é contrária aos efeitos de absorção. Neles alguns elementos presentes na matriz amostral podem emitir energia igual ou maior que a energia necessária para excitar o elemento de interesse (Figura 7), contribuindo para um aumento na intensidade do sinal de emissão (Jenkins, 1999; Skoog, 1992; Nagata et al., 2001).

As interferências descritas fazem com que a intensidade da radiação não se correlacione com a concentração do analito. Mas hoje, existem métodos matemáticos, como a equação de parâmetros fundamentais e a quimiometria, que são exemplos de ferramentas usadas em XRF para correção de problemas de efeitos interelementares.

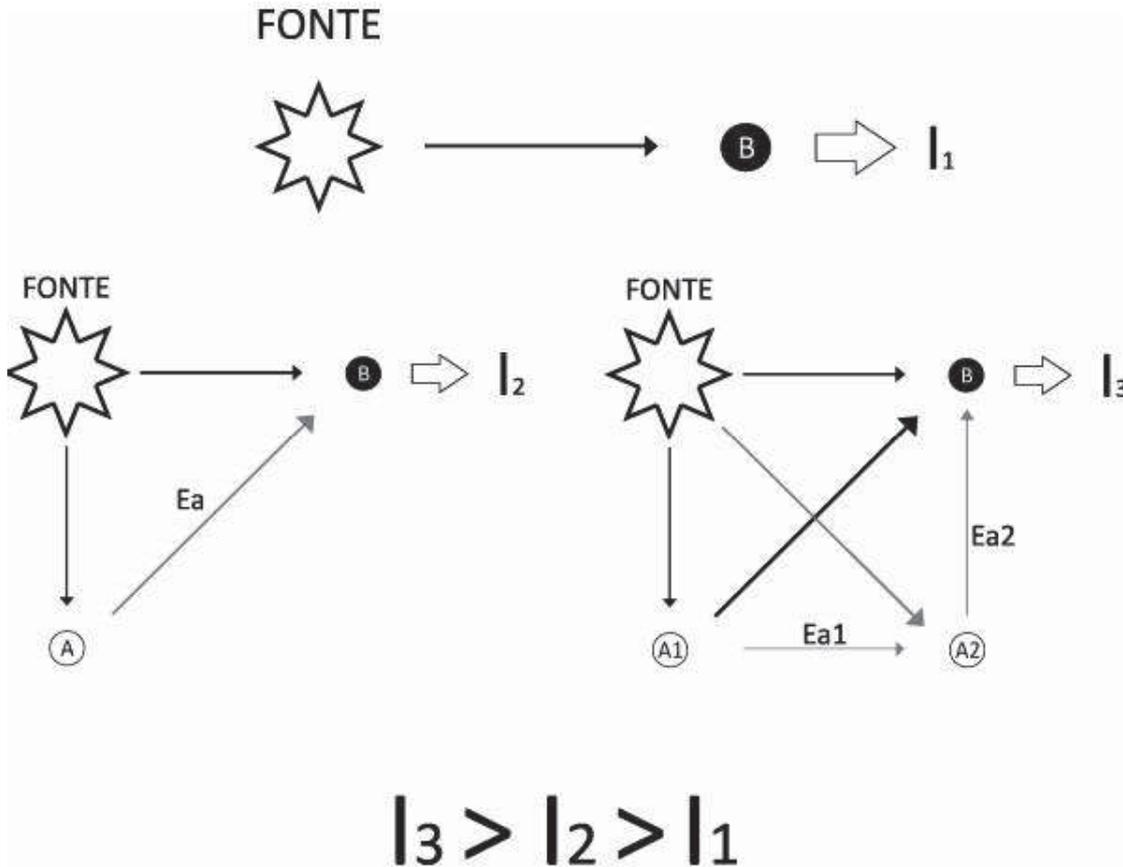


Figura 7. Representação dos fenômenos de intensificação; B: elemento de interesse; A: elementos interferentes; Ea: Emissão de A; I_1 , I_2 , I_3 : Intensidades de emissão de B.
Fonte. Adaptado de Nagata et al., 2011.

3.1.3 Fluorescência de raios X por dispersão em energia

A EDXRF é uma técnica de análise rápida, multielementar que envolve baixo custo operacional e pode fornecer simultaneamente resultados qualitativos e quantitativos, com relação a características inorgânicas e orgânicas.

A maioria dos instrumentos de EDXRF consiste na fonte de excitação e no sistema de detecção acoplado a sistemas eletrônicos para análise dos sinais coletados. Os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos no detector, sendo que a amplitude destes pulsos é diretamente proporcional às energias dos raios X (Bertin, 1975).

A análise quantitativa apresenta baixa resolução e alto limite de detecção para certos elementos. Alguns autores propuseram métodos de concentração da amostra antes da análise como Teixeira et al., 2007 e Pataca et al., 2005. Em matrizes como ligas metálicas (Joseph e Sharma, 1999), cinzas (Williams e Van Riessen, 2010; Çevik et al., 2003) e polímeros (Markarin, 2007) a técnica mostrou-se vantajosa devido à análise envolver o mínimo, ou nenhum preparo de amostra, fazendo com que tenha ampla aplicação. Embora exista limitação para análise de elementos majoritários e elementos traço dos metais comumente encontrados no solo, a EDXRF atende aos limites estabelecidos na legislação para identificação de solos contaminados por metais.

3.2 Espectrometria de raios gama

3.2.1 Fundamentos

Os dois tipos de decaimento mais comuns na natureza são o decaimento alfa e o decaimento beta. O decaimento alfa é a emissão de um núcleo de ${}^4\text{He}_2$ por parte de um núcleo instável. O decaimento beta menos é a emissão de um elétron, e^- ou β^- , e um antineutrino, $\bar{\nu}$, por parte de um próton, p , que por sua vez se transforma em um nêutron, n (Durrance, 1986).

A maioria dos decaimentos alfa e beta deixa o núcleo final em um estado excitado. Nesses casos, a emissão de um ou mais raios gama fazem com que o núcleo decaia rapidamente para o estado fundamental. Portanto, a radiação gama é uma radiação eletromagnética emitida espontaneamente pelos núcleos quando estes decaem de estados excitados para estados menos excitados (Durrance, 1986).

Na natureza existem elementos com decaimentos espontâneos. Verificou-se que um radionuclídeo é membro de uma das quatro séries ou cadeias radioativas, com exceção de poucos radioisótopos de origem cósmica. Na Tabela 1, apresentam-se as quatro séries radioativas, seus nuclídeos iniciais, finais e seu número de massa.

Tabela 1. Produtos iniciais e finais das séries radioativas (extraída de Burcham, 1974).

Nome da série	Número de massa	Inicial	Período	Final
Tório	$4n$	^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$ a	^{208}Pb
Netúnio	$4n + 1$	^{237}Np	$2,2 \times 10^6$ a	^{209}Bi
Urânio	$4n + 2$	^{238}U	$4,5 \times 10^9$ a	^{206}Pb
Actínio	$4n + 3$	^{235}U	$7,2 \times 10^8$ a	^{207}Pb

A série do Netúnio não pode mais ser observada na natureza, devido à meia-vida deste elemento ser menor que a idade da Terra, mas pode ser observada artificialmente (Durrance, 1986).

Nas Tabelas 2, 3 e 4, a seguir, apresentam-se os membros das cadeias naturais, seus modos de desintegração, meia-vida, constante de desintegração e a energia máxima da partícula.

Tabela 2. Lista dos membros da cadeia do Urânio, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).

Elemento	Desintegração	Meia-vida	Cte desint., s ⁻¹	Energia partícula
⁹² U ²³⁸	α	4,5x10 ⁹ a	4,88x10 ⁻¹⁸	4,2 MeV
⁹⁰ Th ²³⁴	β	24,1 d	3,33x10 ⁻⁷	190 keV
⁹¹ Pa ²³⁴	β	1,18 min	9,77x10 ⁻³	2,32 MeV
⁹¹ Pa ²³⁴	β	6,7 h	2,88x10 ⁻⁵	1,13 MeV
⁹² U ²³⁴	α	2,5x10 ⁵ a	8,8x10 ⁻¹⁴	4,768 MeV
⁹⁰ Th ²³⁰	α	8x10 ⁴ a	2,75x10 ⁻¹³	4,68 MeV
⁸⁸ Ra ²²⁶	α	1620 a	1,36x10 ⁻¹¹	4,777 MeV
⁸⁶ Rn ²²²	α	3,82 d	2,1x10 ⁻⁶	5,486 MeV
⁸⁴ Po ²¹⁸	α, β	3,05 min	3,78x10 ⁻³	α: 5,998 MeV
⁸² Pb ²¹⁴	β	26,8 min	4,31x10 ⁻⁴	700 keV
⁸⁵ At ²¹⁸	α	1,5 ⁻² s	0,4	6,63 MeV
⁸³ Bi ²¹⁴	α, β	19,7 min	5,86x10 ⁻⁴	α: 5,51 MeV β: 3,17 MeV
⁸⁴ Po ²¹⁴	α	1,64x10 ⁻⁴ s	4,23x10 ³	7,683 MeV
⁸¹ Tl ²¹⁰	β	1,32 min	8,75x10 ⁻⁴	1,9 MeV
⁸² Pb ²¹⁰	β	19,4 a	1,13x10 ⁻⁹	17 keV
⁸³ Bi ²¹⁰	β	5 d	1,6x10 ⁻⁶	1,155 MeV
⁸⁴ Po ²¹⁰	α	138,3 d	5,8x10 ⁻⁸	5,3 MeV
⁸¹ Tl ²⁰⁶	β	4,2 min	2,75x10 ⁻³	1,51 MeV
⁸² Pb ²⁰⁶	estável			

Tabela 3. Lista dos membros da cadeia do Actínio, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).

Elemento	Desintegração	Meia-vida	Cte desint., s ⁻¹	Energia Partícula
⁹² U ²³⁵	α	7,1x10 ⁸ a	3,09x10 ⁻¹⁷	4,559 MeV
⁹⁰ Th ²³¹	β	25,6 h	7,51x10 ⁻⁶	300 keV
⁹¹ Pa ²³¹	α	3,43x10 ⁴ a	6,4x10 ⁻¹³	5,046 MeV
⁸⁹ Ac ²²⁷	α, β	21,6 a	1,02x10 ⁻⁹	α: 4,94 MeV β: 46 keV
⁹⁰ Th ²²⁷	α	18,17 d	4,41x10 ⁻⁷	6,03 MeV
⁸⁷ Fr ²²³	α, β	22 min	5,25x10 ⁻⁴	α: 5,34 MeV β: 1,2 MeV
⁸⁸ Ra ²²³	α	11,68 d	6,87x10 ⁻⁷	5,864 MeV
⁸⁵ At ²¹⁹	α, β	0,9 min	1,26x10 ⁻²	α: 6,27 MeV
⁸⁶ Rn ²¹⁹	α	3,92 s	0,177	6,81 MeV
⁸³ Bi ²¹⁵	α, β	8 min	1,44x10 ⁻³	
⁸⁴ Po ²¹⁵	α, β	1,83x10 ⁻³ s	3,79x10 ²	α: 7,37 MeV
⁸² Pb ²¹¹	β	36,1 min	3,2x10 ⁻⁴	1,39 MeV
⁸⁵ At ²¹⁵	α	10 ⁻⁴ s	7x10 ³	8 MeV
⁸³ Bi ²¹¹	α, β	2,15 min	5,28x10 ⁻³	α: 6,617 MeV
⁸⁴ Po ²¹¹	α	0,52 s	1,33	7,442 MeV
⁸¹ Tl ²⁰⁷	β	4,79 min	2,41x10 ⁻³	1,44 MeV
⁸² Pb ²⁰⁷	estável			

Tabela 4. Lista dos membros da cadeia do Tório, com o modo de desintegração, a meia-vida, a constante de desintegração e a energia da partícula emitida (extraída de Kaplan, 1963).

Elemento	Desintegração	Meia-vida	Cte desint., s ⁻¹	Energia partícula
⁹⁰ Th ²³²	α	1,39x10 ¹⁰ a	1,58x10 ⁻¹⁸	4,007 MeV
⁸⁸ Ra ²²⁸	β	6,7 a	3,28x10 ⁻⁹	40 keV
⁸⁰ Ac ²²⁸	β	6,13 h	3,14x10 ⁻⁵	2,18 MeV
⁹⁰ Th ²²⁸	α	1,91 a	1,15x10 ⁻⁸	5,423 MeV
⁸⁸ Ra ²²⁴	α	3,64 d	2,2x10 ⁻⁶	5,681 MeV
⁸⁶ Rn ²²⁰	α	51,5 s	1,34x10 ⁻²	6,28 MeV
⁸⁴ Po ²¹⁶	α, β	0,16 s	4,33	6,774 MeV
⁸² Pb ²¹²	β	10,6 h	1,82x10 ⁻⁵	580 keV
⁸⁵ At ²¹⁶	α	3x10 ⁻⁴ s	2,3x10 ³	7,79 MeV
⁸³ Bi ²¹²	α, β	60,5 min	1,91x10 ⁻⁴	α: 6,086 MeV β: 2,25 MeV
⁸⁴ Po ²¹²	α	3x10 ⁻⁷ s	2,31x10 ⁶	8,78 MeV
⁸¹ Tl ²⁰⁸	β	3,1 min	3,73x10 ⁻³	1,79 MeV
⁸² Pb ²⁰⁸	estável			

A existência de radionuclídeos no meio ambiente está relacionada à ocorrência natural e à incorporação desses elementos radioativos na biosfera. Esses radionuclídeos são transportados para a vegetação, solo e água.

Com o acidente nuclear de Chernobyl em 1986, uma grande quantidade de radionuclídeos espalhou-se pela atmosfera. Radionuclídeos como ¹³⁴Cs e ¹³⁷Cs ainda hoje são detectáveis em certos alimentos devido à contaminação do solo. Com isso, a comunidade europeia foi forçada a rever as doses máximas permitidas (Rosa et al., 2013).

Os experimentos de quantificação de radionuclídeos em amostras são uma ferramenta estabelecida internacionalmente para gerar resultados que classificam os produtos. O espectrômetro de raios gama funciona de maneira a captar a radiação gama que incide no detector de modo natural, sem excitação de amostra. O espectro de fundo obtido com o detector de germânio foi analisado por Nunez-Lagos & Virto, 1996, no qual foi descoberto que diferentes fontes, matrizes de amostras e a blindagem do equipamento são responsáveis pelo fundo do espectro. As fontes analisadas seriam: a

eletrônica, a radioatividade intrínseca do detector, a radioatividade dos materiais que circundam o detector e a radiação cósmica.

A espectrometria de raios gama é uma técnica direta de análise de radionuclídeos. A técnica permite a determinação dos fotopicos de energia que podem variar, em equipamentos convencionais, de 30 keV até 2000 keV. A técnica é multielementar, com pouco preparo de amostra, possui boa precisão e sensibilidade (Rosa et al., 2013).

Alguns autores vêm utilizando o equipamento de espectrometria de raios gama para as mais diversas aplicações. Desde alimentos (Favaro et al., 2009), polímeros (Soares et al., 2002), até geoquímica de solo (Fajkovic et al., 2013; Charro et al., 2013; Silva et al., 2010; Cardoso et al., 2009; Dragovic et al., 2007). Neste estudo será utilizado para análise de solo e os dados espectrais serão avaliados por métodos de análise multivariada.

3.3 Quimiometria

Com o crescente desenvolvimento de *hardware* e *software*, o uso de computadores para interpretar resultados de medições químicas aumentou significativamente nos últimos anos. Paralelamente, a obtenção de dados na área de química analítica tem gerado grandes conjuntos de dados, com uma enorme quantidade de informações, muitas vezes complexa e variada.

A quimiometria é um ramo da química que utiliza método matemático estatístico para definir condições ótimas de medidas experimentais (Netol et al., 2006). Embora a quimiometria seja uma área relativamente nova, ela já produz um grande impacto no campo da espectroscopia.

A vantagem da união da quimiometria com a espectrometria deve-se ao fato de que a primeira é uma ferramenta poderosa de análise de dados complexos, enquanto a segunda possibilita a obtenção de um grande número de informações em uma única medida. Assim, com essa junção pode-se analisar uma grande quantidade de resultados retirando informações complexas de serem percebidas sem o auxílio de métodos estatísticos.

3.3.1 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) é um método não supervisionado de análise multivariada de dados, frequentemente utilizado em espectrometria para auxiliar na observação de tendências (Brescia et al., 2002).

A PCA tem o objetivo de descrever dados contidos em um quadro indivíduos-variáveis numéricas: p variáveis serão mediadas com n indivíduos. A redução do número de variáveis não se faz por uma seleção de variáveis, mas pela construção de novas variáveis, obtidas pela combinação linear das variáveis iniciais. Essas novas variáveis são chamadas de componentes principais (PC), geradas com a menor perda de possíveis informações, sendo que esta também busca eliminar algumas variáveis originais que ofereçam pouca informação. Essa redução só será possível se as p variáveis iniciais não forem independentes e possuírem coeficientes de correlação não-nulos (Vicini, 2005).

A PCA possibilita a identificação das variáveis responsáveis pelas maiores variações entre os resultados sem perdas significativas de informação. A redução da dimensionalidade é chamada de transformação de Karhunen-Loève. Na prática, o algoritmo baseia-se na matriz de variância-covariância, ou na matriz de correlação, de onde são extraídos os autovalores e os autovetores. A Figura 8 ilustra o esquema para a obtenção de PC (Vicini, 2005).

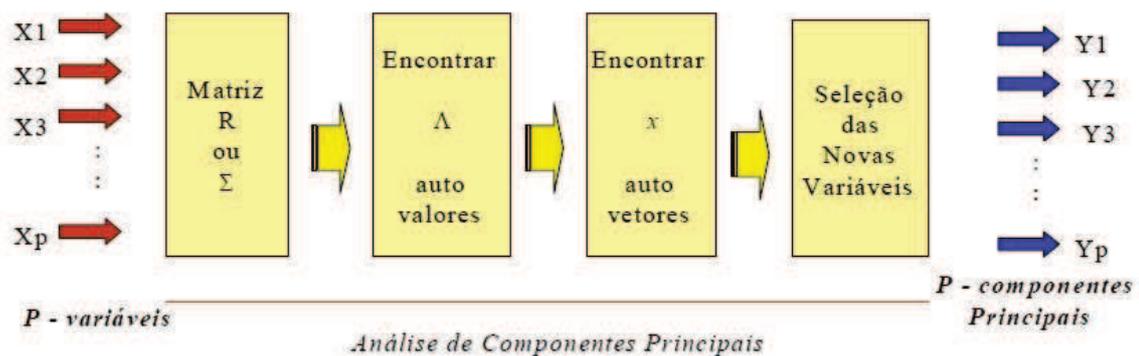


Figura 8. Esquema de aplicações da análise de componentes principais.
Fonte. Souza, 2000.

De acordo com a Figura 8, é preciso primeiramente calcular a matriz de variância-covariância (Σ) ou a matriz de correlação (R), encontrar os autovalores e os autovetores e, por fim, escrever as combinações lineares, que serão as novas variáveis,

sendo que cada uma é uma combinação linear de todas as variáveis originais, independentes entre si.

O conjunto de dados a ser analisado é originário da matriz de dados \mathbf{X} ($n \times p$). As linhas correspondem às amostras de solo e as colunas às variáveis (os valores de energia dos espectros de cada amostra). Em geral, a PCA tem a função de simplificar, reduzir a dimensão original dos dados, modelar, detectar amostras anômalas (*outliers*), seleccionar as variáveis de maior importância, classificar e prever dados (Matos et al., 2003).

Quando essa análise é aplicada, a matriz \mathbf{X} é representada como o produto de duas matrizes menores, \mathbf{S} ($n \times F$) e \mathbf{L} ($F \times p$), (\mathbf{S} de Scores e \mathbf{L} de Loadings), que contêm informações essenciais da matriz original, além de uma matriz de resíduos, \mathbf{E} (\mathbf{E} de erros). O esquema dessa representação pode ser visto na Figura 9.



Figura 9. A matriz \mathbf{X} ao sofrer a transformada se decompõe em matrizes menores e uma matriz de resíduo.

Ao observar a Figura 9 pode-se dizer que o conjunto de dados \mathbf{X} foi projetado \mathbf{X} em um novo espaço de menores dimensões. Quando o número de PCs que explica um alto percentual dos dados é pequeno, pode-se considerar que houve uma considerável redução da dimensionalidade e simplificação dos dados que facilitará a interpretação dos dados. Quando os resíduos são pequenos comparados à variância da matriz, significa que o modelo é uma boa representação da matriz original (Kowalski, 1984).

Portanto, a matriz é decomposta em:

$$\mathbf{X} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}' + \mathbf{E}$$

(Equação 1)

onde, \mathbf{S} são os Scores e representam a posição da amostra no novo sistema de coordenadas, \mathbf{L} são os Loadings (pesos) e descrevem as variáveis que contribuem para a construção dos novos eixos PC a partir das variáveis originais, \mathbf{L}' representa a transposta de uma matriz e \mathbf{E} os resíduos associados (Kowalski, 1984).

A PC1 é a primeira componente principal, é a combinação linear de máxima variância das variáveis originais. A PC2 é a segunda componente e é ortogonal a PC1, contendo a segunda maior variância. A PC3 possui a terceira maior variância e é ortogonal às duas primeiras PC's, e assim por diante (Kowalski, 1984). Como pode-se observar na Figura 10, os pontos amarelos representam um conjunto de dados dispostos entre os eixos da variável 1 e variável 2. Ao gerar-se as componentes principais tem-se o objetivo de encontrar linhas e planos que melhor se ajustem a esse conjunto de dados no espaço p-dimensional (Vicini, 2005). A PC1 é formada pela reta que melhor se ajusta à menor distância média entre os pontos.

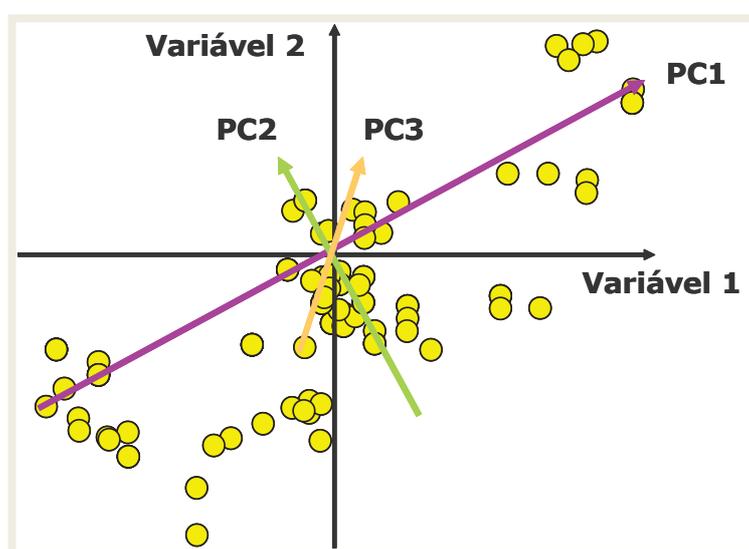


Figura 10. Representação de um conjunto de dados para o qual foram geradas as PCs.

Neste estudo, as linhas correspondem às amostras de solo e as colunas às variáveis (valores de intensidade dos espectros de cada amostra).

Posteriormente às análises de PCA realiza-se uma análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) com o objetivo de reconhecer padrões utilizados para formar agrupamentos de conjuntos de dados, relacionando amostras ou variáveis de modo que os membros tenham atributos semelhantes. HCA calcula a distância entre as amostras, sendo que para distâncias menores as amostras são semelhantes. O agrupamento de amostras revela a similaridade existente entre as mesmas, enquanto que o agrupamento das variáveis dá uma ideia da correlação entre essas (Brereton, 2002).

3.4 Solo

O solo pode ser definido como sendo uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos, cuja formação se deve a uma série de processos físicos, químicos e biológicos. É composto de três fases, sendo a fase sólida, constituída por partículas minerais e orgânicas de variada composição, tamanho e arranjo. A fase líquida é a solução do solo, cujo solvente principal é a água. E a terceira e última fase é a gasosa, ou seja, o vapor d'água (Moraes, 2003; Villa Nova et al., 1996).

O tipo químico de solo ideal para o desenvolvimento da flora seria um solo naturalmente fértil, rico principalmente em Ca, Mg, P e K, com matéria orgânica e com intensa atividade de microrganismos, em equilíbrio. A fertilidade do solo é um dos fatores que mais pode sofrer modificações em função do uso e manejo do solo (Wastowski et al., 2010).

A camada superficial para um solo agricultável possui uma profundidade, geralmente, de trinta centímetros. A coleta do solo é um procedimento importante no desenvolvimento da pesquisa, pois as amostras coletadas precisam ser representativas da área em estudo (Carvalho et al., 2002).

A presença de metais no solo pode ter origem natural ou antropogênica, esta última é a principal razão do aumento crescente na concentração dos mesmos em solos agrícolas. Os metais de origem natural são componentes de rochas, e sua constituição depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos processos de sua formação. A contaminação antropogênica pode envolver deposições industriais diretamente no solo, o uso de insumos agrícolas ou contaminação difusa via deposição de aérea na superfície do solo (Campos, 2010; Abreu et al., 2002).

Contudo, a presença de metais no solo também é causada pelos resíduos de fertilizantes, corretivos, defensivos e outros produtos usados na agricultura. Os principais metais presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura são o Al, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn e Zn. Dentre esses, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn) (Abreu et al., 2002).

As principais preocupações em relação à adição de metais aos solos são a entrada destes elementos na cadeia alimentar, a redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, o acúmulo no solo, a alteração da atividade microbiana e a contaminação de recursos hídricos (Pires e Mattiazzo, 2007).

Os elementos químicos podem ser utilizados como traçadores. Por meio da coleta de solo e sedimentos é possível comparar suas características com as fontes e tecer considerações sobre sua origem. A comparação dos sedimentos a partir de resultados analíticos é realizada sobre rigoroso procedimento estatístico, e esse estudo pode auxiliar na distinção de tipos de solos diferentes (Minella et al., 2007).

3.4.1 Técnicas analíticas para a análise de solo

A análise laboratorial é um recurso que identifica a potencialidade do solo e pode quantificar os elementos nele contidos. Uma amostra de solo consiste em uma pequena porção capaz de representar o todo. Para análise das substâncias inorgânicas do solo, segundo a resolução do Ministério do Meio Ambiente, Conama 420, a metodologia analítica para a extração das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras é a USEPA 3050 ou USEPA 3051. Sendo a USEPA 3050 um método de digestão para a preparação de sedimentos, lodo e amostras de solo com a utilização de análise por espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS), espectrometria óptica de emissão atômica plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), absorção atômica em forno grafite (GF-AAS) e/ou plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS). A USEPA 3051 é um método de digestão ácida em micro-ondas com posterior análise em F-AAS, GF-AAS, ICP-OES e/ou ICP-MS.

Pode-se verificar que cada uma das técnicas analíticas, juntamente com as preparações das amostras, envolve um processo exaustivo e que requer reagente e espaço no laboratório fazendo com que as análises sejam longas (Schmidt et al., 1999).

A técnica utilizando EDXRF caracteriza amostras qualitativamente e quantitativamente em sua composição elementar. Recentemente, tem-se utilizado essa metodologia para o estudo de solos, sedimentos e rochas.

Bramley (2009) empregou a técnica de EDXRF na agricultura de precisão. O pesquisador concluiu que é uma análise essencial em termos de facilitação da preparação de amostra e que em decorrência disso, resulta em uma análise rápida.

Thomaz & Melquiades (2009) utilizaram EDXRF e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) para discriminar marcadores de proveniência de sedimento em bacia rural. Como resultado foi possível identificar que o sedimento que chegava ao leito do rio era proveniente das estradas rurais.

Ye & Wright (2010) agruparam solos sob diferentes usos da terra utilizando análise de correlação canônica (CCA) e análise discriminante (DA), os resultados mostraram uma dependência significativa entre propriedades químicas, comunidade microbiana e composição. A disponibilidade de P foi um dos principais fatores que regulam a atividade microbiana no solo para os usos da terra.

Wastoski et al. (2010) caracterizaram as alterações nos níveis dos metais (Si, Fe, Al, Ti, S, Ca, Mn, V, K, P, Zr, Cu, Cr, Zn, Nb e Y) para a nutrição de plantas presentes em um mesmo tipo de solo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. Com os resultados observaram que o solo não apresentou diferença nas concentrações médias dos elementos químicos analisados nos perfis avaliados. Porém, os sistemas das amostras de K, Ca e Zn na camada de 0-10 cm e de K, Ca, Cu, Zn e Mn na camada de 10-20 cm de profundidade apresentaram variação na concentração dos metais.

Moros et al. (2010) realizaram medições e tratamento de dados para quantificar os vários elementos traços em sedimentos correspondendo ao estuário do Rio Nerbioi-Ibaizabal (Golfo da Biscaia, País Basco). Foi demonstrado, a partir dos resultados do estudo, que a concentração de elementos traço como As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Sn, V e Zn podem ser devidamente quantificadas através do espectro de XRF e tratamento de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). E como conclusão, afirmaram que o método pode ser utilizado como uma ferramenta analítica verde para estudos ambientais.

Kaniu et al. (2012) estudaram solos diferentes com base em seus indicadores de qualidade. O estudo comparou análises de solo com EDXRF e outros métodos tradicionais. Os resultados permitiram concluir que com EDXRF foi possível caracterizar rapidamente grande número de amostras, e que os métodos tradicionais podem ser substituídos por esta técnica.

É crescente também o uso de análise multivariada com dados de Espectrometria de Raios Gama.

Dragovic et al. (2006) utilizaram análise de componentes principais (PCA) para a classificação das amostras de solo de diferentes locais na Sérvia e Montenegro, baseado em atividades de oito radionuclídeos. A taxa de classificação foi satisfatória, sendo possível avaliar corretamente 86,0% das amostras.

Dragovic et al. (2007), em uma continuação do trabalho, utilizaram métodos de análise multivariada para reconhecer e classificar os solos de origem geográfica desconhecida das regiões da Sérvia e Montenegro. Na classificação das amostras de

solo foram utilizando oito radionuclídeos na análise discriminante linear (LDA), k-vizinhos mais próximo (KNN), modelagem independente suave de classe analógica (SIMCA) e rede neural artificial (ANN).

Nenadovic et al. (2012), em seus estudos observaram os radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K nas áreas cultivadas e não perturbadas em Rudovci, Sérvia. As concentrações variaram de 28,0 - 44,0 Bq kg⁻¹ para o ^{238}U , de 59,4 - 71,4 Bq kg⁻¹ para ^{232}Th e 335,0 - 517,0 Bq kg⁻¹ para ^{40}K .

Charro et al. (2013), estudaram a distribuição vertical de sete radionuclídeos em solos em torno de uma usina de energia a carvão em uma região montanhosa no norte da Espanha. Os dados foram analisados por técnicas de estatística multivariada e os resultados confirmaram a deposição atmosférica de Pb como um produto de decaimento de Rn.

Fajkovic et al. (2013) tiveram como objetivo investigar a relação entre as rochas e os sedimentos depositados no lago Vransko, Croácia e estudar o padrão de sedimentação no lago. Correlações entre os radionuclídeos e atividades de massa foram positivos. Como resultado, as taxas médias de sedimentação foram 6,4 mm, para a parte noroeste do lago e 4,2 mm, para a parte sudoeste. A taxa de sedimentação no lago Vransko varia com o decorrer dos anos, houve uma diminuição significativa após 1964.

As técnicas de EDXRF e espectrometria de raios gama vêm sendo muito utilizada para análises de metais traços e radionuclídeos em diferentes amostras ambientais, por serem técnicas rápidas, simples, com baixo custo operacional, que necessitam de mínima e às vezes nenhuma preparação de amostra e, principalmente, por serem, não destrutivas e permitirem uma determinação simultânea dos elementos (Nascimento-Filho, 1999; Bertin, 1975).

Esses métodos permitem determinar a concentração de um determinado elemento na amostra sem qualquer pré-tratamento com reagentes. Com isso, o espaço de laboratório fica minimizado. Além disso, as técnicas apresentam a possibilidade de fazer-se análise *in situ* (Nagatta et al., 2001).

Embora existam desvantagens nos métodos, como a sobreposição de linhas espectrais, no caso de EDXRF, característica comum a elementos vizinhos na tabela periódica, em função das proximidades das energias de excitação dos elétrons, as técnicas ainda são extremamente viáveis. Estes efeitos de sobreposição de linhas espectrais dificultam a modelagem de espectros, tornando necessária a utilização de métodos matemáticos mais complexos para a sua resolução (Schmidt et al., 1999).

Este cenário diferente, com a não utilização de reagente e medidas *in situ*, cria a oportunidade para o surgimento de metodologias diretas para discriminação de solos com diferentes finalidades, com possibilidade de também quantificar elementos rapidamente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A região estudada localiza-se no município de Guamiranga no estado do Paraná. Conhecida também como Paraná Tradicional, a Região Centro-Sul foi arena dos ciclos como tropeirismo, erva-mate, madeira e hoje vive do ciclo da fumicultura (Antoneli e Thomaz, 2009; Penteadó e Antoneli, 2010).

A bacia possui uma área total de 6,056 km² e seus limites estão entre a latitude de 25°09'3"S e longitude 50°54'46"W em sua foz, e a latitude de 25°07'03"S e longitude 50°5'66"W em sua nascente principal (Antoneli e Thomaz, 2006; Antoneli e Thomaz, 2009; Penteadó e Antoneli, 2010).

A Figura 11 representa a localização geográfica da bacia do arroio da Boa Vista, com a ilustração de seu rio principal, com 700 metros de comprimento, que atravessa essa área territorial por completo. A bacia apresenta uma forma mais alongada, que tende a favorecer o escoamento da água e uma baixa propensão à ocorrência de inundações (Penteadó e Antoneli, 2010).

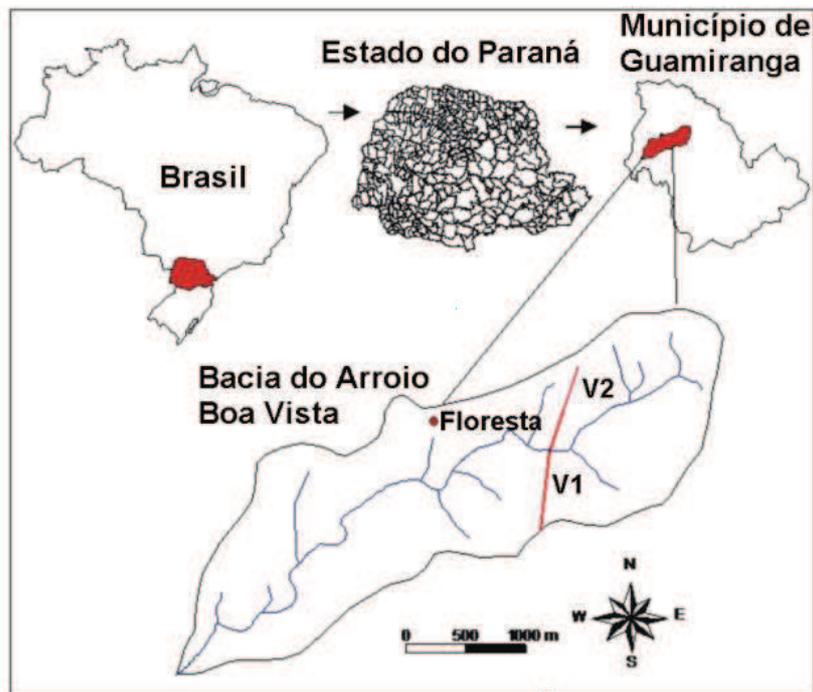


Figura 11. Localização da área de Estudo.

A cobertura florestal da região é representada pela vegetação de Floresta Ombrófila Mista, Mata de Araucária associada à Mata Pluvial Subtropical nas áreas

mais baixas próximas à foz e Mata Subtropical em algumas áreas de maior altitude. Associada à mata secundária existe resquícios do antigo sistema de faxinal com capões integrados às áreas de pastagens. O regime climático com relação aos índices pluviométricos mostra certa regularidade nas distribuições das chuvas ao longo do ano (Antoneli e Thomaz, 2009).

De acordo com classificação de solos do Paraná, na área em estudo, existe uma associação de Latossolo Vermelho Escuro álico com Terra Bruna Estruturada álica ambos apresentando textura argilosa. Na região há uma predominância de Nitossolo, sendo originado de rocha basáltica e ultrabásicas ricas em minerais ferromagnéticos, com influência de arenitos e argilitos. Associados aos Nitossolos de textura argilosa existem os Argissolos que aparecem em relevos suaves ondulados principalmente sobre o curso médio da bacia (Antoneli e Thomaz, 2009; Penteadó e Antoneli, 2010).

O uso do solo na bacia é constituído por sete classes, sendo elas: agricultura (basicamente de fumo, milho e feijão), faxinal, floresta com araucária, pastagem, cultivo de erva mate, capoeira e reflorestamento com eucalipto. Na Figura 12 pode-se observar onde as categorias estão localizadas com relação à distribuição na bacia (Antoneli e Thomaz, 2009).

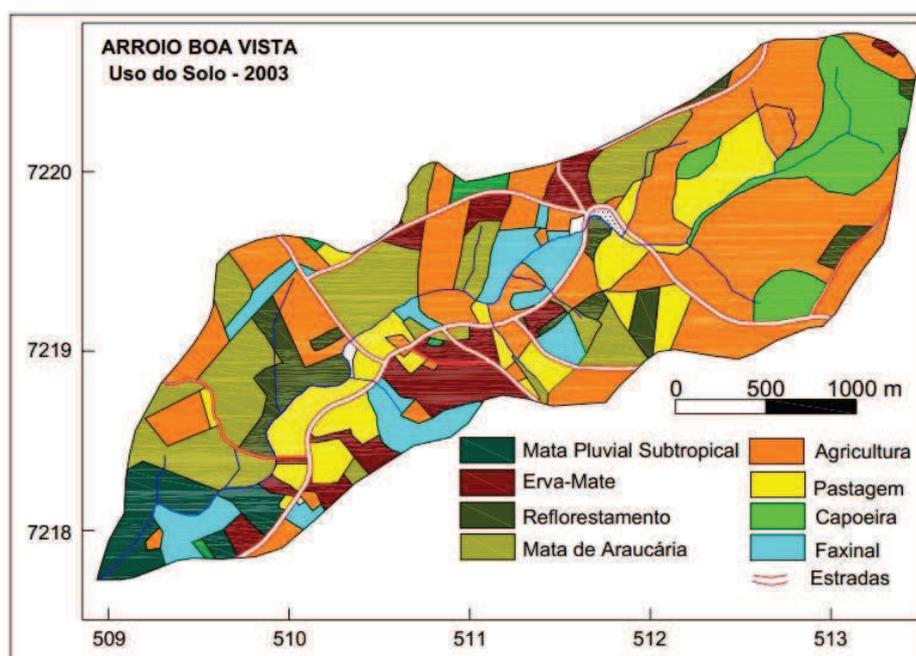


Figura 12. Mapa de uso do solo.
Fonte. Antoneli e Thomaz, 2009.

4.2 Amostragem e preparação de amostras

As amostras de solo foram coletadas em dois lados da bacia (vertentes V1 e V2), Figura 13 e 14, respectivamente. Um lado contendo exclusivamente a cultura de tabaco (*Nicotiana tabacum*) plantado por mais de 30 anos e o outro lado da encosta com um misto de erva mate (*Ilex paraguariensis*), aveia e tabaco. Além disso, foi amostrado um perfil de solo em profundidade de área de referência de floresta nativa, Figura 15.



Figura 13. Vertente 1 composta de erva-mate, aveia e tabaco.



Figura 14. Vertente 2 composta exclusivamente de tabaco com plantio maior que 30 anos.



Figura 15. Perfil de referência floresta nativa.

Das vertentes V1 e V2 foram coletados conjuntos de amostras de 8 e 6 pontos em altitudes diferentes, respectivamente, cada um dos quais foi composto por cinco sub-amostras. E em cada ponto foram estudadas cinco profundidades: 0-5, 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm. Assim, 70 amostras foram coletadas ao longo das duas vertentes e mais 9 amostras foram retiradas do perfil de referência nas seguintes profundidades: 0-5, 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70 e 70-80 cm. A coleta foi realizada com trado de metal convencional. A altitude e nomenclatura das amostras encontram-se detalhadas na Tabela 5.

Depois de coletadas, as amostras de solo foram secas em estufa sob temperatura inferior a 60°C por 48 h e moídas em almofariz de porcelana. Para as análises de laboratório, foram utilizadas amostras de solo moídas até a granulometria menor que 125 µm para EDXRF, e menor que 1 mm para espectrometria de raios gama.

Tabela 5. Nomenclatura e altitude das amostras. P = ponto e V = vertente.

Amostras	Tipo de uso	Altitude (m)
F	Floresta nativa	900
P1V1	Erva mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	870
P2V1	Erva mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	867
P3V1	Erva mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	855
P4V1	Erva mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	848
P5V1	Aveia	845
P6V1	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	835
P7V1	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	813
P8V1	Zona ripária	813
P1V2	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	875
P2V2	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	867
P3V2	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	857
P4V2	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	845
P5V2	Tabaco (<i>Nicotina tabacum</i>)	833
P6V2	Zona ripária	816

4.3 Instrumentação

4.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão em energia

O equipamento utilizado para essa análise foi o EDX-700 (Shimadzu Inc.), operando em duas condições de medida. A primeira com tensão do tubo de 50 kV, corrente de 1 mA, atmosfera de ar, tempo real de integração de 100 s, sem filtros no tubo de raios X. Neste caso, o espectro apresenta os picos de espalhamento explicitamente. A segunda condição foi utilizada para a determinação da concentração de elementos, com uma rotina contendo duas faixas de elementos. Foram estabelecidos

tensão do tubo de 15 kV, corrente de 184 μ A, tempo real de integração de 200 s, filtro de Ti para medir os elementos de Na a Sc; e tensão do tubo de 50 kV, corrente de 250 μ A, tempo real de integração 100 s, filtro de Zr para medir os elementos de Ti a U.

O canal Na-Sc (15 kV) é mais adequado para a avaliação de elementos leves. Já o canal Ti-U (50 kV) é indicado para uma observação geral, pois pode ser utilizado para a análise de uma faixa maior de elementos (Goraieb, 2009). Quanto maior a voltagem no tubo de raios X, mais energética é a radiação produzida, o que influencia nos fenômenos de absorção, fluorescência e espalhamento de raios X (Jenkins, 1999).

Três gramas de amostra em forma de pó foram colocados em celas de XRF e cobertas com filme de Mylar. Cada célula foi medida três vezes.

Para a avaliação quantitativa foram medidos 18 materiais de referência certificados. Destes, 15 foram utilizados para construir as curvas de calibração (NIST-1632, NIST-2702, CRM-008, CRM-029, RTC-408, SRM-1646-A, SRM-2711, NRCC-MESS-2, CANMET-SO-2, IAEA-04, IPT-42, IPT-51, IPT-57, IPT-63 e IPT-134) e 3 foram utilizados para verificar a acurácia das curvas (SRM-2710, NRCC-HISS-1 e CANMET-SO-3).

4.3.2 Espectrometria de raios gama

A análise dos radionuclídeos K, U e Th foi realizada empregando um detector de cintilação NaI(Tl) (76mm x 152 mm), modelo GammaRad5 (Amptek Inc.) com 8 cm de blindagem de Pb.

As amostras foram colocadas em recipientes de acrílico contendo cerca de 180 g de solo, selados e armazenados durante 30 dias para atingir o equilíbrio secular da subsérie do ^{226}Ra , e então medidas por 86400 s. Neste caso, foram analisadas as amostras de 0-10 cm e 30-40 cm de profundidade.

A calibração foi realizada medindo amostras certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) contendo concentrações conhecidas de Th, U e K, seguindo o procedimento de calibração indicado pela mesma agência.

Os picos utilizados para a estimativa da concentração dos radionuclídeos foram: 2614 keV de ^{208}Tl (série do ^{232}Th), 1764 keV do ^{214}Bi (série do ^{238}U) e 1460 keV de ^{40}K . Uma vez que as estimativas de concentração de U e Th são baseadas na suposição de condições de equilíbrio, eles são relatados como "urânio equivalente" (eU) e "tório equivalente" (eTh) (IAEA, 2003).

4.4 Análise de componentes principais

A PCA foi realizada com quatro diferentes conjuntos de dados: (a) os dados espectrais de EDXRF, (b) os dados espectrais de espectrometria de raios gama, (c) os valores de concentração obtidos por EDXRF e (d) os valores de concentração obtidos por espectrometria de raios gama.

Os dados espectrais são decorrentes da utilização direta dos valores de contagens de raios X, ou raios gama, obtidos nos espectros. Portanto, não há nenhum cálculo envolvido nessa etapa do trabalho.

Com os dados espectrais de EDXRF foi construída uma matriz de (79 x 2048), na qual 79 é o número de amostras e 2048 são os valores de intensidade dos raios X relacionados com os números de canais. Para espectrometria de raios gama foram medidas 30 amostras de 0-10 e 30-40 cm de profundidade, e também um ponto extra, de 70-80 cm da floresta, formando uma matriz (31 x 1024). Para a avaliação de dados espectrais, foi aplicada como etapa de pré-processamento a centragem na média.

Além disso, foram utilizados dois conjuntos de dados quantitativos. Uma matriz de (6 x 79) correspondente aos valores médios de concentração de Al, K, Ca, Ti, Mn e Fe e uma matriz de (3 x 31) de concentração de eU, eTh e K. Neste caso o pré processamento utilizado foi o auto-escalamento e os resultados foram apresentados em Bi-plots. A visualização dos resultados em Bi-plots é uma ilustração simultânea dos scores e loadings permitindo uma melhor compreensão do comportamento do sistema.

As análises de agrupamentos hierárquicos (HCA), também conhecida como análise de clusters, foram realizadas com as matrizes já mencionadas, tanto de EDXRF quando de espectrometria de raios gama pelo método de *K-Nearest Neighbor*.

Todos os tratamentos estatísticos foram realizados utilizando-se o *software* MatLab versão 7.8.0.347 associado a PLS toolBox, versão 5.8.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PCA com dados espectrais

5.1.1 Dados espectrais de EDXRF

As amostras medidas no equipamento de EDXRF em atmosfera de ar apresentam os picos de acordo com a Figura 16. A sobreposição dos espectros permite observar que eles são semelhantes. Ao analisar os picos gerados, nota-se que o Fe possui maior intensidade que os demais elementos, devido ao solo ser do tipo latossolo, que contém altas quantidades de óxido de ferro. Os picos de fluorescência dos raios X característicos estão relacionados aos micronutrientes e os picos de espalhamento aos macronutrientes (C, N, Na, Mg e P) (Kaniuet al., 2012).

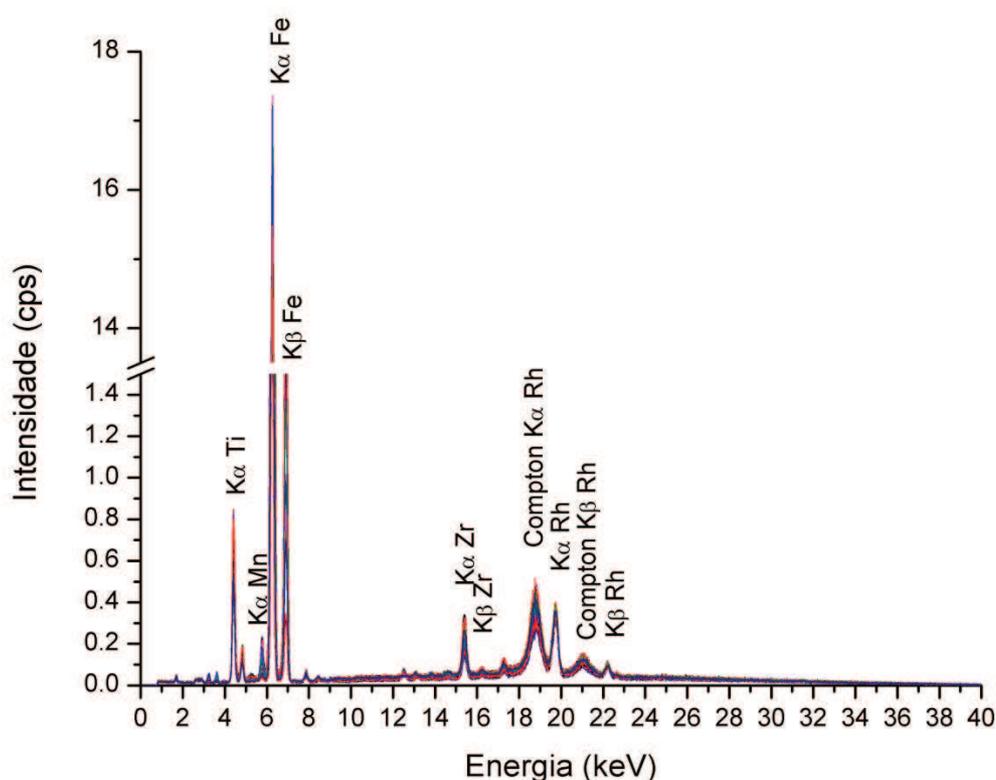


Figura 16. Espectro de EDXRF das 79 amostras utilizadas na análise de PCA.

O modelo de PCA gerado utilizando o espectro completo (0-40 keV) em que PC1 x PC2 explica 99,91% do total da variância é apresentado na Figura 17. O gráfico de loadings, Figura 17b, destaca o pico de Fe como o mais relevante para a distribuição das amostras no gráfico de scores. Isto era esperado em função de uma diferença de intensidade entre o pico de ferro e os demais picos. A Figura 17a apresenta um aumento na concentração de Fe da esquerda para a direita, eixo relacionado à PC1, e as amostras

com menor teor de Fe seriam as que se localizam do eixo negativo de PC1, sendo elas: P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1 e P8V1 e F (floresta). Com o gráfico de scores pode-se observar uma separação das amostras em dois grupos: amostras com maiores altitudes (P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2, de 870 a 833 m) e amostras com menores altitudes (P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1 e P8V1, de 848 a 813 m e F com 900 m de altitude em relação ao nível do mar). Essa separação é corroborada pela HCA, Figura 18, onde há uma separação em dois grandes grupos, quando observado os subgrupos a partir da direita do gráfico (amostras com maiores e menores altitudes).

As amostras do perfil de referência, floresta (F), são apresentadas em conjunto com as amostras localizadas no lado negativo da PC1, indicando que estes solos possuem semelhante composição. As amostras que se agrupam em regiões próximas no PCA sugerem semelhanças físico-químicas (Kaniu et al., 2012).

Um grupo de amostras, P1V2, P2V2, P3V2 e P4V2, que se encontra no segundo quadrante da Figura 17a possui uma disposição diferente das demais amostras. Esse grupo possui uma mesma distância em relação à PC1 que as amostras do primeiro quadrante, mas não se pode inferir informação sobre esse comportamento.

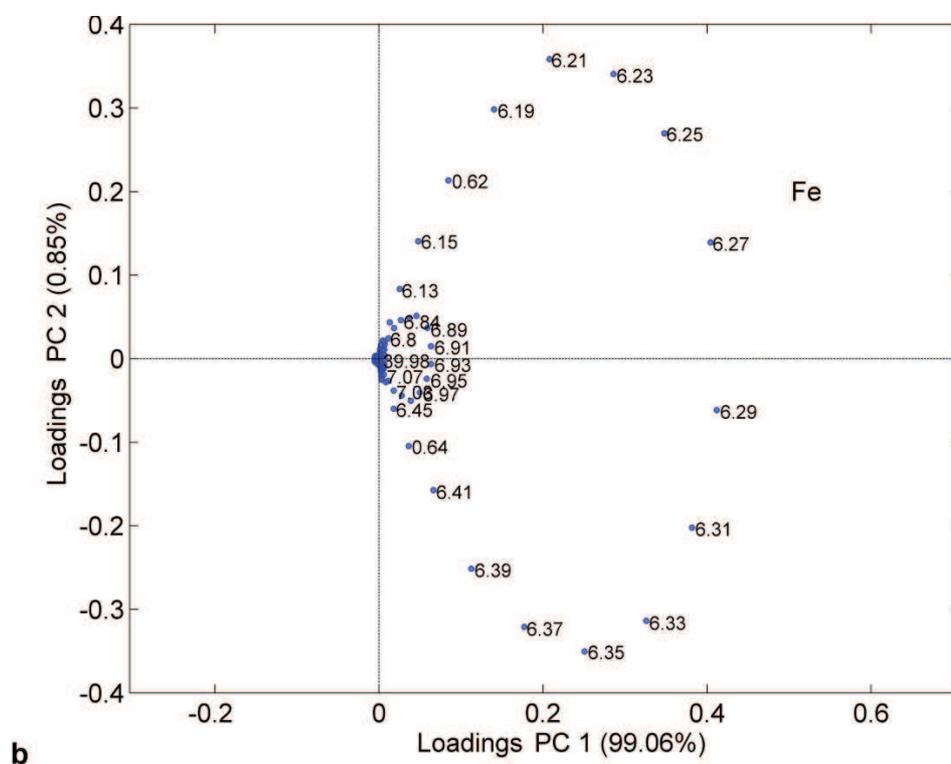
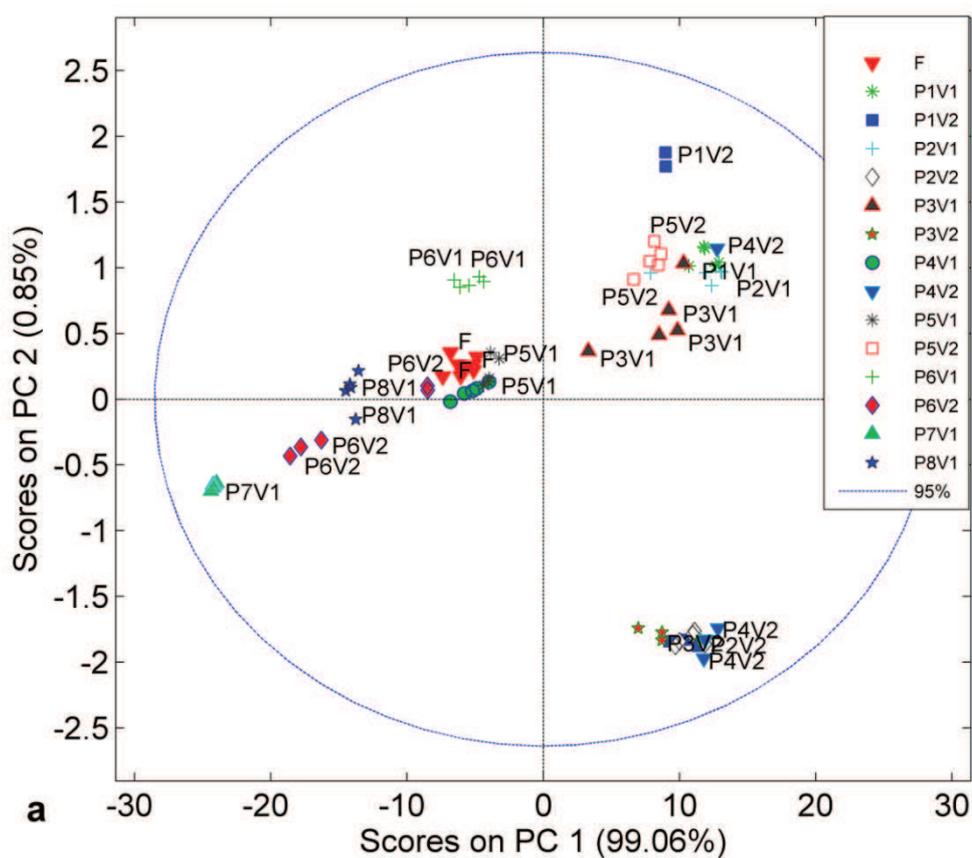


Figura 17. Dispersão das amostras. a) Scores e b) Loadings de PC1 x PC2 para EDXRF. Dados espectrais na faixa de 0-40 keV.

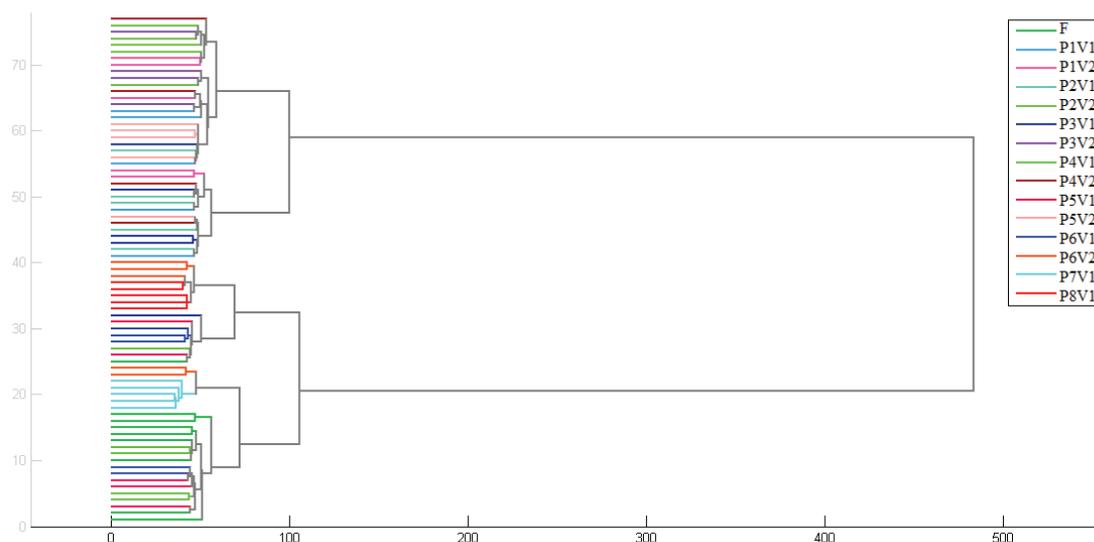


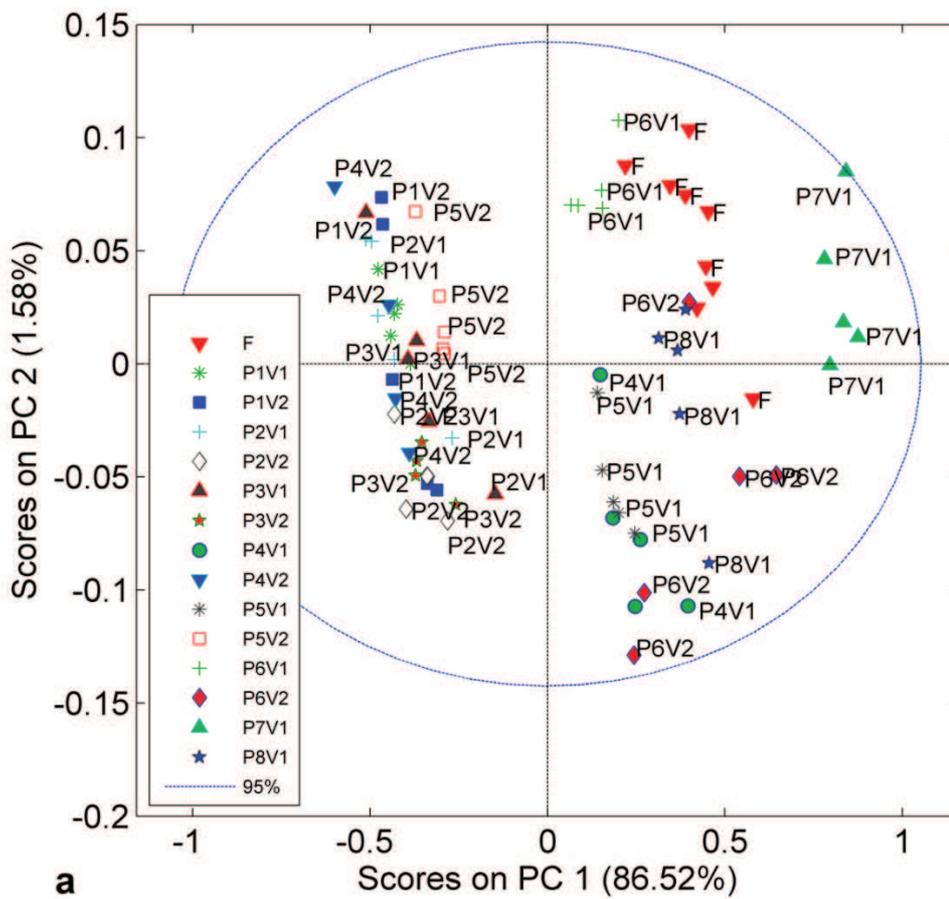
Figura 18. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por EDXRF 0-40 keV.

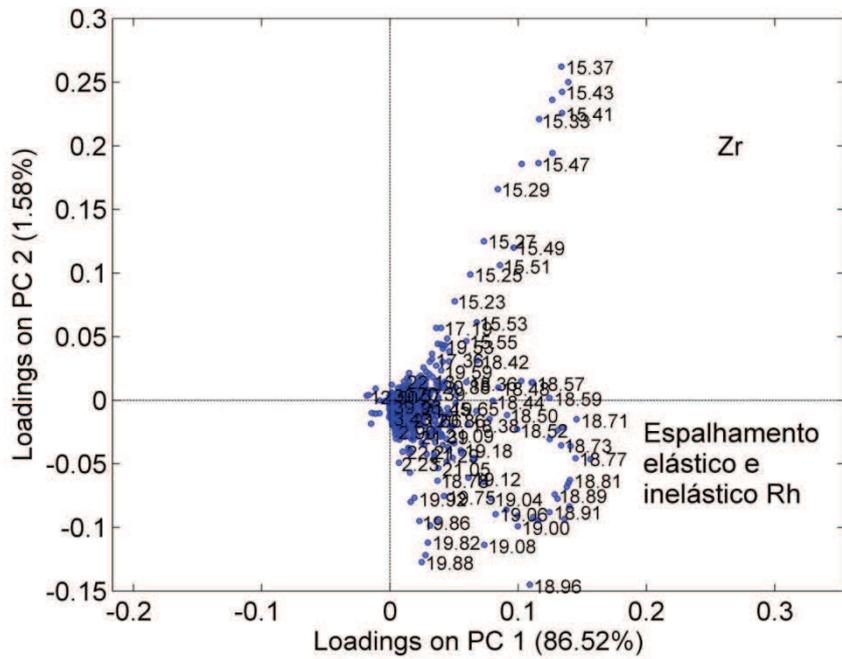
Como o pico de Fe oferece uma grande contribuição no PCA com espectro completo, estudou-se a região de 10 a 40 keV na qual esse pico é excluído do conjunto de dados. O novo modelo considera 88,10% da variância dos dados e destaca a região dos picos de espalhamento. Os picos de espalhamento de espectros de EDXRF trazem contribuição dos elementos leves nas amostras e neste caso estão relacionados com a quantidade de matéria orgânica (Figura 19). Neste modelo ocorre a mesma divisão que foi vista na Figura 17. Dessa vez, no lado negativo da PC1 tem-se: P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1, P8V1 e F; e do lado contrário tem-se: P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2, que correspondem aos menores valores de intensidades do pico de espalhamento, podendo inferir que, possuem as menores quantidades de matéria orgânica. As amostras novamente foram separadas com o auxílio da análise de agrupamentos, Figura 20, no qual observa-se a formação de dois grandes grupos de amostras de solo.

As amostras de menor altitude se assemelham as amostras da floresta. O solo do perfil de referência é considerado um solo menos perturbado. As amostras em menor altitude podem ser consideradas as de menor nível de perturbação no conjunto em estudo, quando comparadas com as de maior altitude.

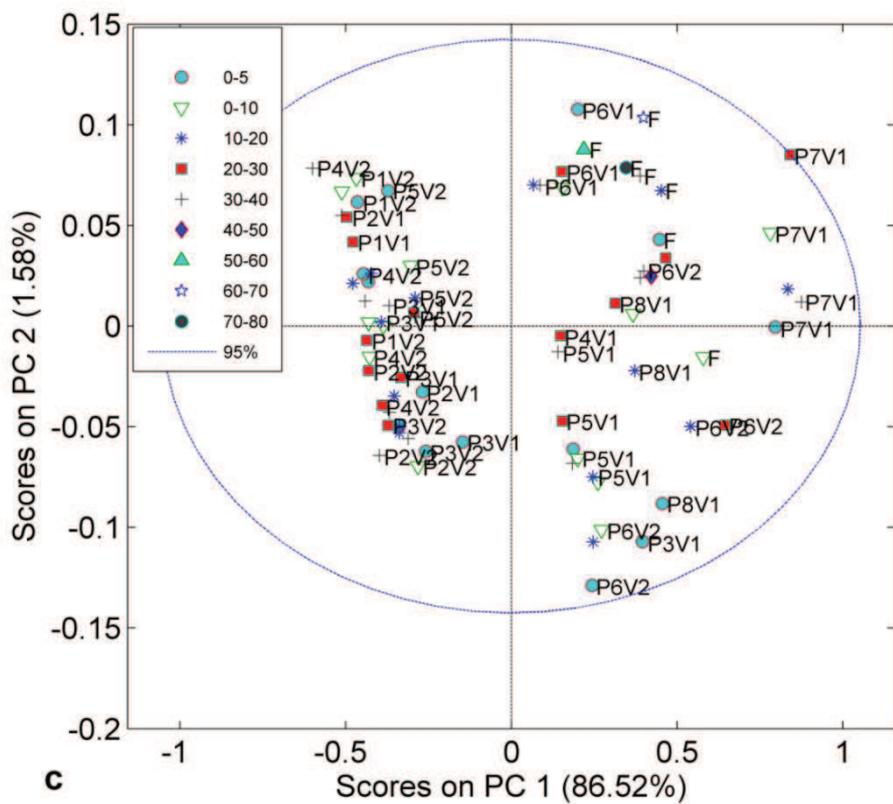
Pode-se observar na Figura 19 que as amostras de zona ripária P6V2 e P8V1 estão em um mesmo quadrante e que neste ainda estão presentes as amostras de floresta. Isto indica que a composição elementar dessas amostras são muito parecidas.

Na Figura 19c, a classificação das amostras foi feita por profundidade de coleta. Consta-se que as amostras não se agrupam por profundidade, demonstrando que existe pouca variação de composição elementar em profundidade nesta faixa de estudo. Isto pode ser notado claramente na amostra P7V1 que se destaca na Figura 19c e que não apresenta sequência de profundidade. O mesmo acontece com as amostras de floresta.





b



c

Figura 19. a) Gráfico de Scores com classificação por ponto de amostragem, b) Gráfico de Loadings de PC1 x PC2 e c) Gráfico de Scores de PC1 x PC2 com classificação por profundidade. Faixa de 10-40 keV.

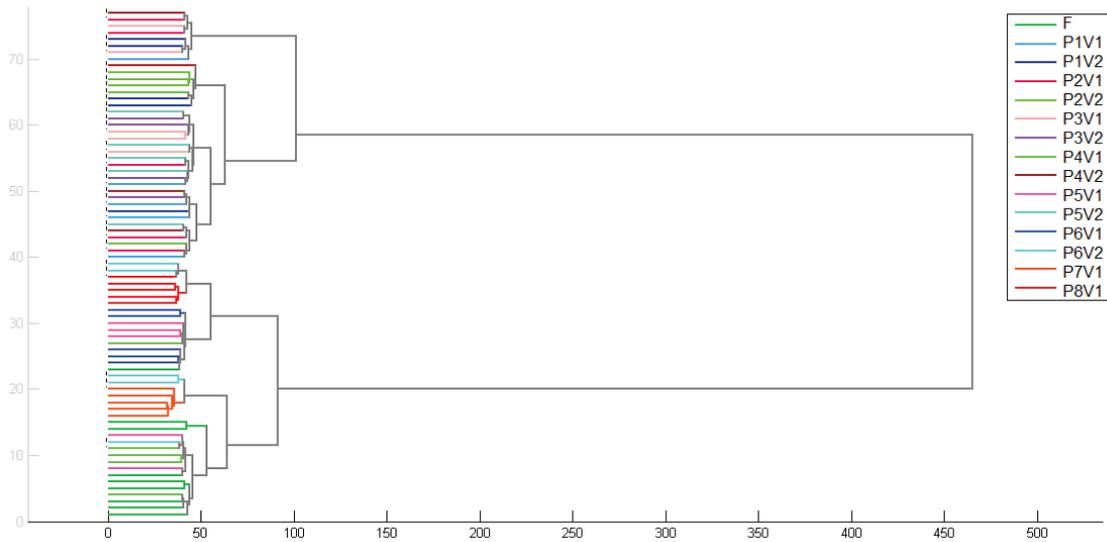


Figura 20. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por EDXXRF 10-40 keV.

A PCA com dados espectrais de EDXRF permite classificar as amostras individualmente com relação à sua posição (altitude) na vertente e não apresentam indicativo de separação por profundidade.

5.1.2 Dados espectrais de espectrometria de raios gama

A Figura 21 refere-se aos espectros obtidos a partir da espectrometria de raios gama, com a identificação dos principais picos.

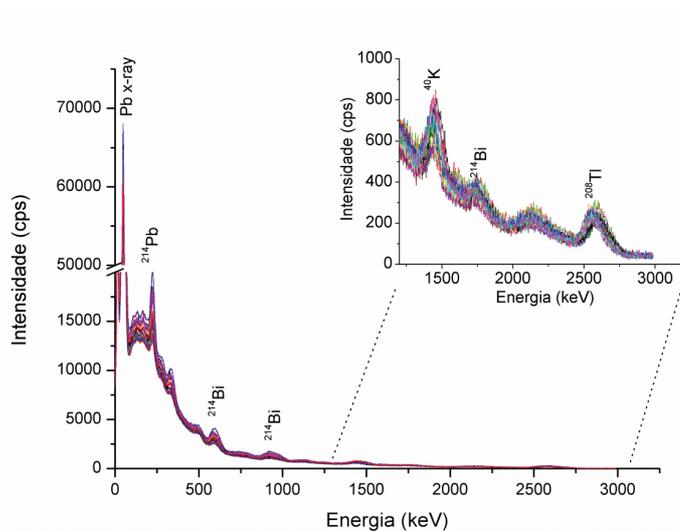


Figura 21. Espectro da sobreposição dos picos de espectrometria de raios gama, com destaque para região de interesse e para os picos utilizados na quantificação dos elementos.

Na Figura 22a, o gráfico de Scores PC1 x PC3, explica 94,44 % da variância total. Foi escolhido PC3 no lugar de PC2, por apresentarem a mesma ordem de grandeza e PC3 mostrar uma melhor visualização das amostras. Pode-se notar que há um grupo de amostras no quadrante 3 do gráfico, onde as amostras P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2 se localizam, também observado no gráfico de análise de agrupamentos, Figura 23. O mesmo grupo de amostras que foi observado em EDXRF se diferencia das demais, como sendo as amostras de regiões de maiores altitudes.

No gráfico de loadings, Figura 22b, o pico do ^{40}K é responsável pela separação das amostras que estão na extremidade mais positiva de PC3. Portanto, as amostras P6V2 e P8V1, retiradas de pontos da zona ripária, possuem maior teor de ^{40}K que as demais.

A floresta mais uma vez se apresenta ao lado contrário das amostradas em altitudes maiores. Além disso, os dois pontos, que estão mais afastados, referem-se às amostras com 30-40 e 70-80 cm de profundidade, formando outro aglomerado que estaria sendo separado pela sua maior profundidade.

A concentração de eU é maior nas amostras P4V1, P5V1, P6V1, P6V2 e F

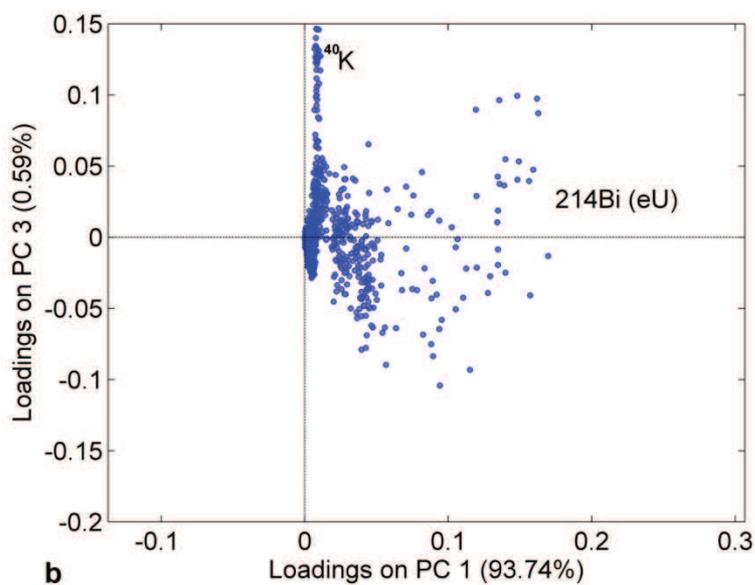
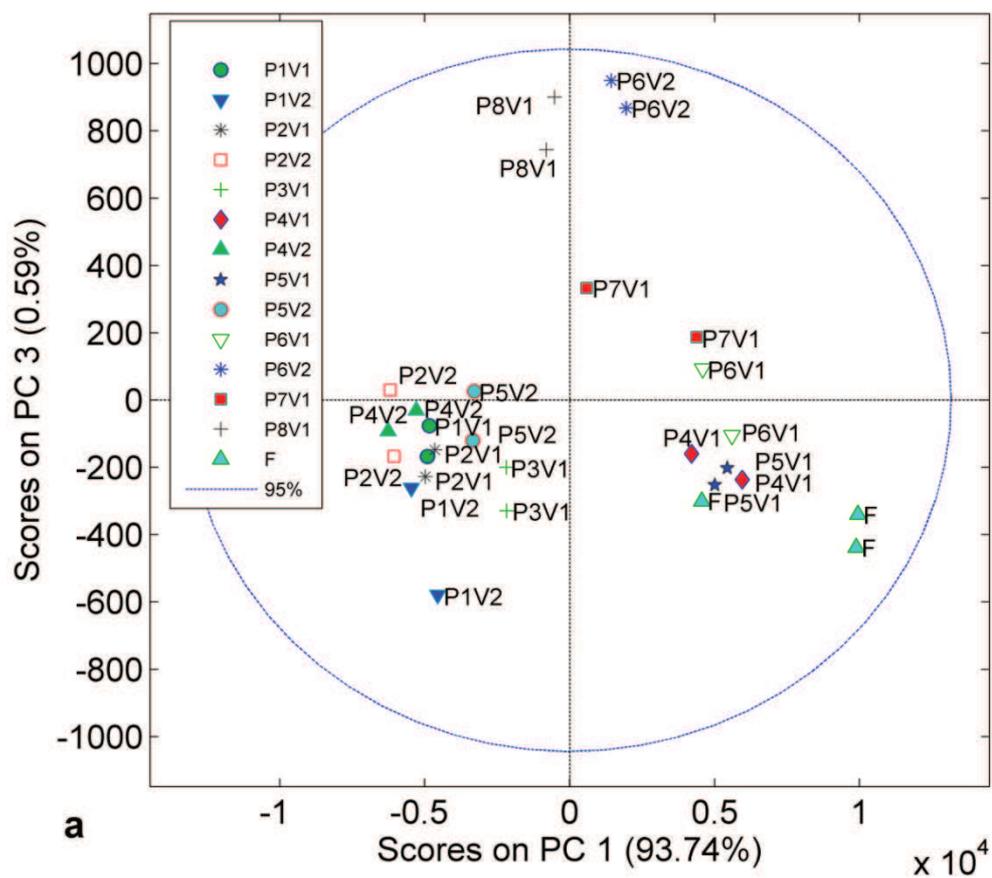


Figura 22. Gráfico de a) Scores e b) Gráficos de Loadings de PC1 x PC3 na faixa de 270-3000 KeV.

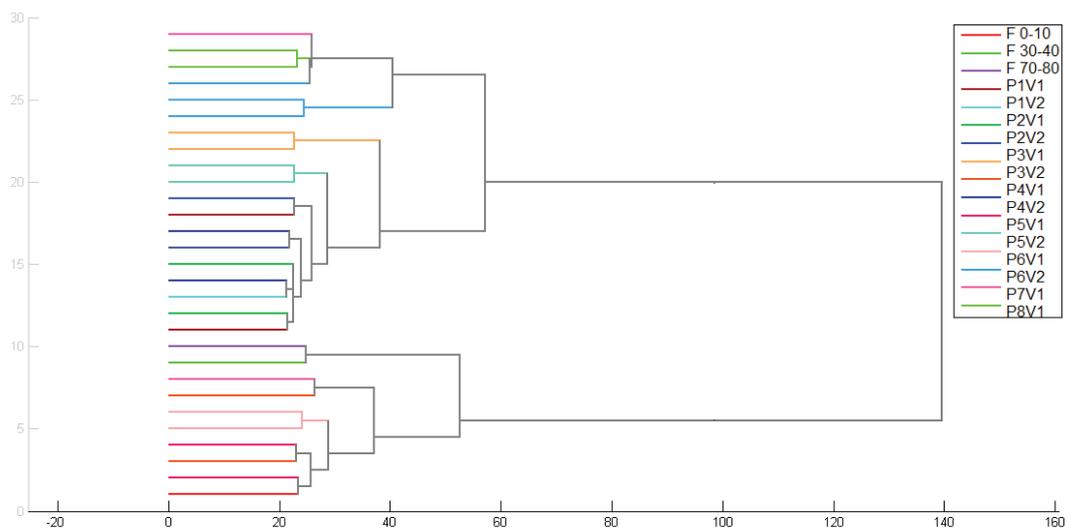


Figura 23. Análise de agrupamentos das amostras analisadas por Espectrometria de raios gama.

5.1.3 Discussão comparativa dos PCAs condados de espectros

O estudo direto dos espectros de EDXRF e espectrometria de raios gama combinados com análise multivariada é um procedimento viável e vantajoso para a discriminação de amostras, principalmente por ser desnecessária a informação sobre a concentração dos elementos. Além disso, ambas as técnicas são não destrutivas e com rápida preparação de amostra.

Com os resultados pode-se notar que o uso do solo causa uma diferenciação nas amostras onde o plantio de fumo, aveia e erva-mate está presente. Nas zonas ripárias (P8V1 e P6V2) há uma aproximação da concentração elementar com o perfil de referência (floresta). Com o estudo pode-se diferenciar essas amostras das demais.

As duas metodologias apresentam o mesmo resultado. Houve separação das amostras em dois conjuntos, amostras com maior altitude (P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2) e amostras de menor altitude (P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1, P8V1) sendo que a floresta se agrupa juntamente a esse último.

5.2 PCA com dados quantitativos

5.2.1 Dados quantitativos de EDXRF

Os resultados quantitativos de EDXRF foram obtidos a partir de curvas de calibração. A verificação da exatidão das curvas foi realizada com os padrões SRM2710 (solo), NRCC PACS-2 (sedimento marinho) e CANMET-SO-3 (solo). A variação de desvio relativo compreendeu a faixa de 2 % a 28 %, dependendo do elemento e dos valores de concentração, conforme Tabela 6. Com essas curvas foi possível quantificar Al, K, Ca, Ti, Mn e Fe e as concentrações para cada amostra estão nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 6. Concentração dos elementos (Al, Fe, Ti, Ca, Mn e K) nos materiais de referência certificados utilizados para verificação da acurácia das curvas de calibração para EDXRF.

Amostra NRCC-PACS-2			
Elemento	Conc. estimada (%)	Conc. certificada (%)	Desvio relativo (%)
Al	5,30 ± 0,20	6,62 ± 0,32	20%
Fe	4,24 ± 0,04	4,09 ± 0,06	-4%
Ti	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,03	0%
Ca	1,67 ± 0,35	1,97 ± 0,18	15%
Mn			
K	1,13 ± 1,01	1,24 ± 0,05	8%

Amostra SRM 2710			
	Conc. estimada (%)	Conc. certificada (%)	Desvio relativo (%)
Al	6,10 ± 0,05	6,44 ± 0,08	5%
Fe	3,87 ± 0,15	3,38 ± 0,10	-15%
Ti	0,34 ± 0,21	0,28 ± 0,01	-21%
Ca	1,18 ± 0,24	1,25 ± 0,03	5%
Mn	0,07 ± 0,14	0,06 ± 0,04	-14%
K	2,01 ± 0,97	2,11 ± 0,01	4%

Amostra CANMET-SO-3			
	Conc. estimada (%)	Conc. certificada (%)	Desvio relativo (%)
Al	2,20 ± 0,28	3,05 ± 0,11	28%
Fe	1,43 ± 0,05	1,51 ± 0,06	5%
Ti	0,21 ± 0,05	0,20 ± 0,02	-5%
Ca	17,59 ± 0,21	14,63 ± 0,40	20%
Mn	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,01	-2%
K	1,36 ± 0,99	1,61 ± 0,05	16%

Tabela 7. Concentração dos elementos encontrados no solo por EDXRF, em porcentagem.

	Al (%)	Al desvio padrão (%)	Fe (%)	Fe desvio padrão (%)	Ti (%)	Ti desvio padrão (%)
F	11,80	0,69	8,64	0,15	1,26	0,06
F	12,30	0,63	8,97	0,10	1,34	0,03
F	14,50	0,19	9,03	0,05	1,38	0,07
F	14,60	0,16	9,40	0,14	1,42	0,07
F	13,80	0,33	9,28	0,07	1,37	0,02
F	14,90	0,28	9,56	0,08	1,37	0,02
F	15,40	0,75	9,62	0,07	1,41	0,06
F	14,50	0,35	9,16	0,04	1,27	0,02
F	15,50	0,42	9,78	0,16	1,40	0,03
P1V1	11,00	0,10	17,13	0,16	1,82	0,11
P1V1	11,80	0,30	17,60	0,11	1,95	0,04
P1V1	11,40	0,44	17,54	0,14	1,87	0,06
P1V1	12,80	0,59	18,09	0,09	1,89	0,05
P1V1	13,00	0,58	18,08	0,21	2,01	0,07
P2V1	11,00	0,50	15,51	0,09	1,86	0,05
P2V1	12,00	0,40	17,83	0,04	1,96	0,06
P2V1	12,20	0,31	17,84	0,06	1,90	0,02
P2V1	11,60	0,31	18,01	0,15	1,79	0,08
P2V1	12,20	0,31	18,30	0,19	2,03	0,05
P3V1	10,60	0,42	13,56	0,07	1,58	0,03
P3V1	10,40	0,20	16,78	0,20	1,71	0,06
P3V1	11,80	0,46	15,97	0,15	1,94	0,05
P3V1	11,40	0,23	16,40	0,03	1,76	0,03
P3V1	11,80	0,31	16,53	0,06	1,70	0,04
P4V1	12,80	0,42	8,85	0,12	1,08	0,00
P4V1	12,40	0,20	9,32	0,13	1,12	0,02
P4V1	13,80	0,31	9,78	0,05	1,12	0,06
P4V1	13,80	0,12	9,69	0,10	1,09	0,04
P4V1	14,20	0,31	10,08	0,03	1,22	0,03
P5V1	11,80	0,20	10,22	0,06	1,48	0,01
P5V1	12,40	0,35	9,90	0,19	1,35	0,02
P5V1	12,80	0,31	10,11	0,04	1,37	0,03
P5V1	12,60	0,35	10,13	0,05	1,32	0,03
P5V1	14,20	0,81	10,37	0,04	1,39	0,03
P6V1	11,80	1,03	9,24	0,12	1,62	0,07
P6V1	11,80	0,58	9,29	0,20	1,50	0,08
P6V1	12,20	0,31	9,82	0,25	1,59	0,05
P6V1	13,00	0,90	10,06	0,09	1,56	0,05
P6V1	13,20	0,53	10,14	0,07	1,55	0,05
P7V1	7,00	0,31	1,78	0,03	1,28	0,01
P7V1	7,20	0,72	1,82	0,02	1,31	0,02

P7V1	7,20	0,46	1,83	0,05	1,33	0,04
P7V1	8,20	0,46	1,87	0,01	1,46	0,03
P7V1	9,60	0,50	2,04	0,06	1,67	0,05
P8V1	6,60	0,35	6,08	0,09	1,31	0,01
P8V1	7,00	0,76	6,29	0,07	1,23	0,02
P8V1	8,20	1,06	6,13	0,02	1,36	0,07
P8V1	7,80	0,35	5,83	0,04	1,33	0,03
P8V1	8,40	0,50	6,01	0,05	1,36	0,03
P1V2	11,00	0,42	16,72	0,16	1,56	0,09
P1V2	10,00	0,20	17,10	0,14	1,67	0,05
P1V2	10,80	0,23	17,21	0,11	1,70	0,10
P1V2	11,60	0,35	18,04	0,08	1,96	0,03
P1V2	11,40	0,31	17,33	0,10	1,71	0,05
P2V2	10,00	2,39	16,64	0,12	1,80	0,08
P2V2	9,60	0,12	17,25	0,08	1,68	0,05
P2V2	10,40	0,31	17,54	0,15	1,63	0,05
P2V2	11,20	0,23	17,90	0,10	1,79	0,09
P2V2	11,80	0,95	17,99	0,18	1,61	0,06
P3V2	10,80	0,31	15,25	0,14	2,02	0,08
P3V2	11,20	0,35	16,58	0,13	2,11	0,01
P3V2	9,80	0,70	16,55	0,11	2,06	0,04
P3V2	11,40	0,42	17,47	0,11	1,75	0,06
P4V2	11,60	0,23	17,82	0,05	2,38	0,02
P4V2	10,20	0,31	17,98	0,14	2,12	0,01
P4V2	10,40	0,20	18,20	0,08	2,32	0,09
P4V2	10,40	0,31	17,88	0,21	2,01	0,05
P4V2	11,60	0,00	18,58	0,05	2,28	0,10
P5V2	11,00	0,99	15,34	0,11	2,21	0,05
P5V2	11,20	0,12	16,08	0,06	2,18	0,02
P5V2	11,20	0,23	16,42	0,03	2,15	0,10
P5V2	12,20	0,61	16,30	0,04	2,15	0,06
P5V2	11,60	0,50	16,72	0,09	2,23	0,07
P6V2	7,80	0,50	8,32	0,00	1,17	0,02
P6V2	8,40	0,69	8,31	0,05	1,20	0,05
P6V2	8,00	0,50	4,94	0,12	1,35	0,09
P6V2	6,80	0,61	4,35	0,02	1,37	0,03
P6V2	7,40	0,12	4,06	0,05	1,47	0,00

Tabela 8. Concentração média para Ca, K e Mn encontrados no solo por EDXRF. Valores em mg Kg⁻¹.

	Ca	Ca desvio padrão	K	K desvio padrão	Mn	Mn desvio padrão
	mg Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹	mg Kg ⁻¹
F	<LQ*	<LQ	1.062	125	<LQ	<LQ
P1V1	311	146	196	75	1438	236
P2V1	244	94	163	139	1041	279
P3V1	578	68	392	184	966	577
P4V1	578	44	1046	287	922	212
P5V1	832	422	1242	98	<LQ	<LQ
P6V1	800	560	1438	257	365	60
P7V1	711	482	2549	188	408	133
P8V1	<LQ	<LQ	5229	914	1631	913
P1V2	1689	652	326	75	3948	230
P2V2	1867	945	588	448	4678	665
P3V2	1711	1037	392	277	3498	1181
P4V2	711	294	408	207	3562	162
P5V2	933	237	523	46	1523	267
P6V2	667	735	4901	640	1523	1333

* LQ – limite de quantificação.

Os valores de concentração estimados foram comparados aos da literatura e apresentaram-se dentro do esperado. Portanto, na mesma ordem de grandeza, Al, Fe e Ti foram os metais majoritários do solo e as suas concentrações estão em conformidade com o tipo de solo da bacia (Wastowski et al., 2010). As variações de concentração para estes elementos estão na Figura 24, na qual observa-se que de modo geral a concentração diminui com a altitude. Na zona ripária a concentração destes elementos é menor. Na vertente 2 a variação de concentração é menor que na vertente 1, indicando maior homogeneidade do solo.

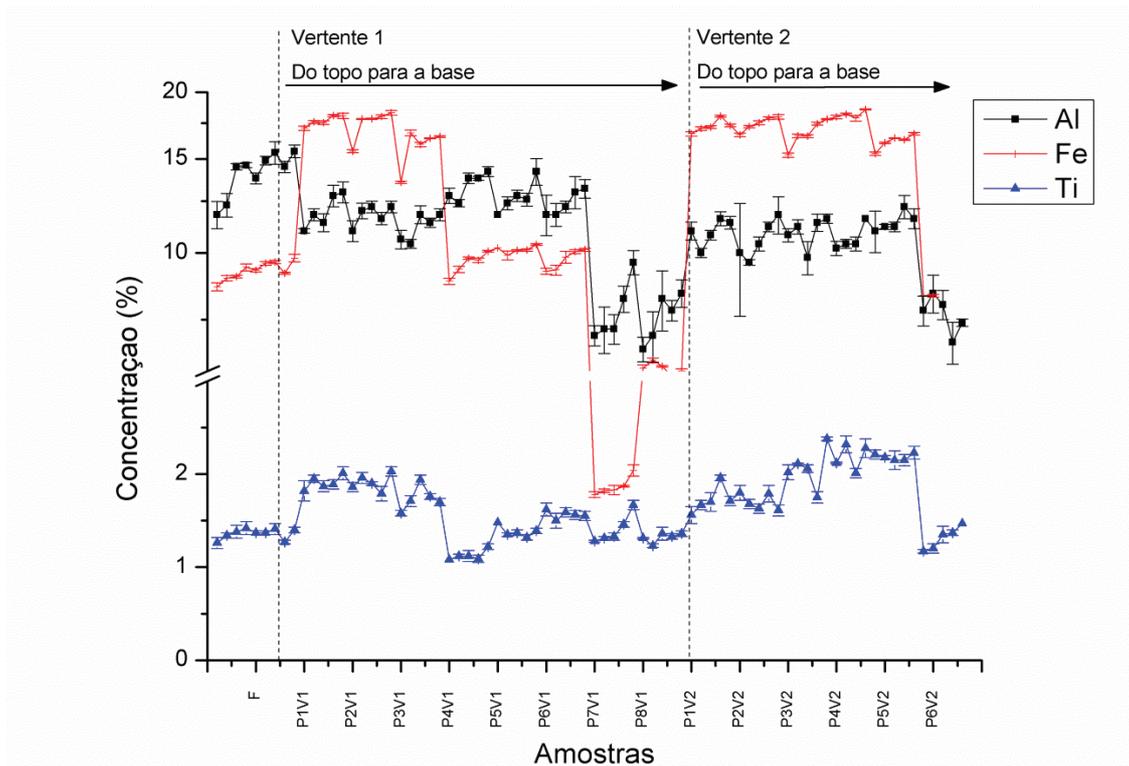


Figura 24. Valores de concentração para os principais elementos determinados por EDXRF de acordo com a vertente e posição, com seu respectivo desvio-padrão.

Ainda na Figura 24, pode-se observar na primeira vertente, que existe uma tendência de diferenciação das amostras por profundidade, principalmente com relação ao elemento Al. Existe um aumento da concentração de Al com a profundidade em cada ponto. Uma inversão neste modelo poderia indicar algum distúrbio na dinâmica do solo.

A concentração de Al no perfil de referência chega até 15,5 %, maior do que nas outras áreas cultivadas, que variaram entre 6,6-14,2%. Sendo que, geralmente, a concentração foi menor nas amostras superficiais. Uma das razões possíveis é que a cultura absorve o Al contido no solo tornando-o mais pobre em relação a esse elemento. Por outro lado, o acúmulo de gemas de árvores sobre o solo acarreta a acidificação e consequente liberação do alumínio (Wastowsky et al., 2010). As amostras P8V1 e P6V2, possuem as menores concentrações de alumínio e estão localizadas na zona ripária.

O Fe tem uma contribuição importante nos espectros de EDXRF (ver Figura 16), e até mesmo em quantidades abundantes, suas pequenas variações ao longo dos pontos em topossequência permitem uma diferenciação das amostras. Assim, no perfil de referência o intervalo de concentração de Fe é de 8,6-9,8 %, sendo semelhante às amostras P6V1, P7V1, P8V1 e P6V2. Na vertente 2, onde há somente um tipo de

cultura (tabaco), a concentração de Fe é mais homogênea, variando de 15,25-18,58 %, exceto para a amostra P6V2, sendo que, geralmente, a concentração é menor nas amostras superficiais. A presença do Fe está relacionada ao tipo de material de origem do solo que é rico em minerais como a hematita (Fe_2O_3), olivina ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$).

O elemento Ca está presente no solo devido ao acúmulo da matéria orgânica na superfície oriunda, principalmente, das árvores caducifólias e dos restos do sistema de plantio. E esse processo retém o Ca^{2+} trocável na superfície negativa das argilas e da matéria orgânica (Wastowsky et al., 2010). Como pode-se observar na Tabela 8, a concentração de Ca é menor nas amostras de floresta e da vertente 1, devido as plantas nativas (na floresta) e erva-mate retirarem esse elementos para o seu crescimento.

A Figura 25 apresenta o Bi-plot da PCA com os dados dos valores de concentração determinados por EDXRF. Amostras da zona ripária (P8V1 e P6V2) possuem um teor maior de K, agrupando-se por essa razão na parte superior do gráfico. Amostras do lado positivo da PC1 possuem um teor maior de Ca, Ti e Fe e referem-se às amostras P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2. É o mesmo grupo de amostras observado anteriormente e que possuem as maiores altitudes. As amostras à esquerda são P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1, P8V1, com maior teor de Al, que por sua vez se assemelham ao perfil de referência (F), podendo indicar que esses solos são semelhantes entre si. A separação das amostras em dois grandes grupos, mais uma vez se justifica pelo gráfico de análise de agrupamentos, Figura 26.

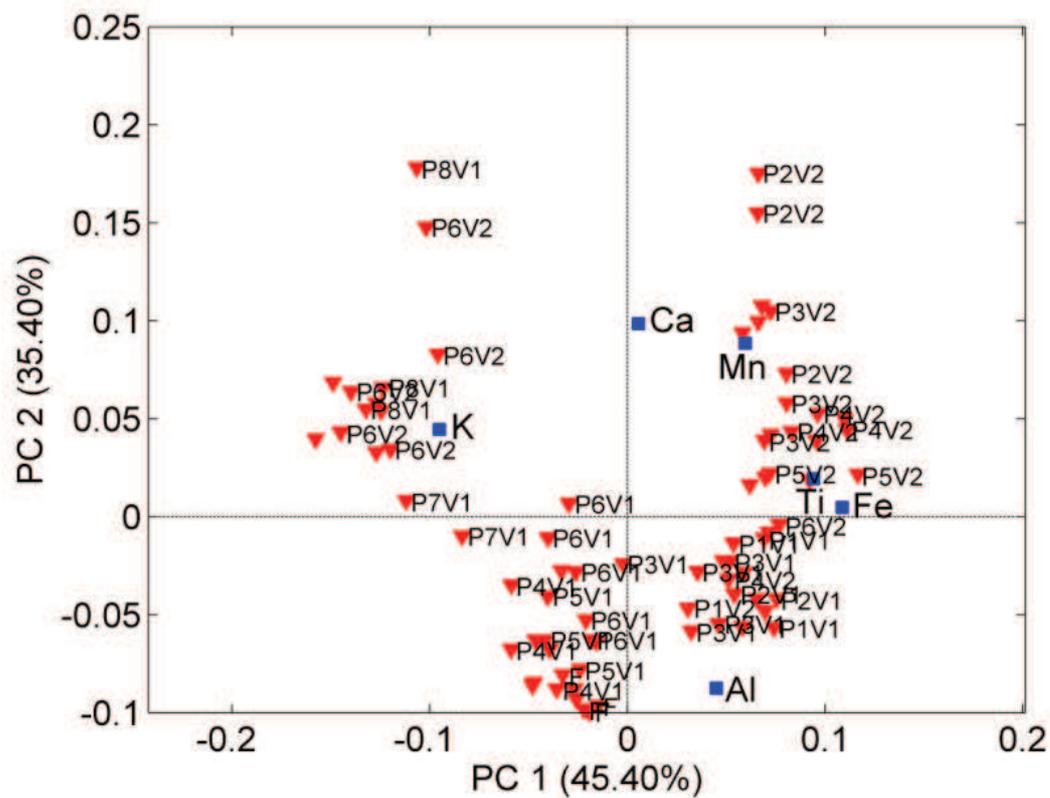


Figura 25. Dispersão das amostras nos componentes em PC1 X PC2 para os valores de concentração obtidos por EDXRF.

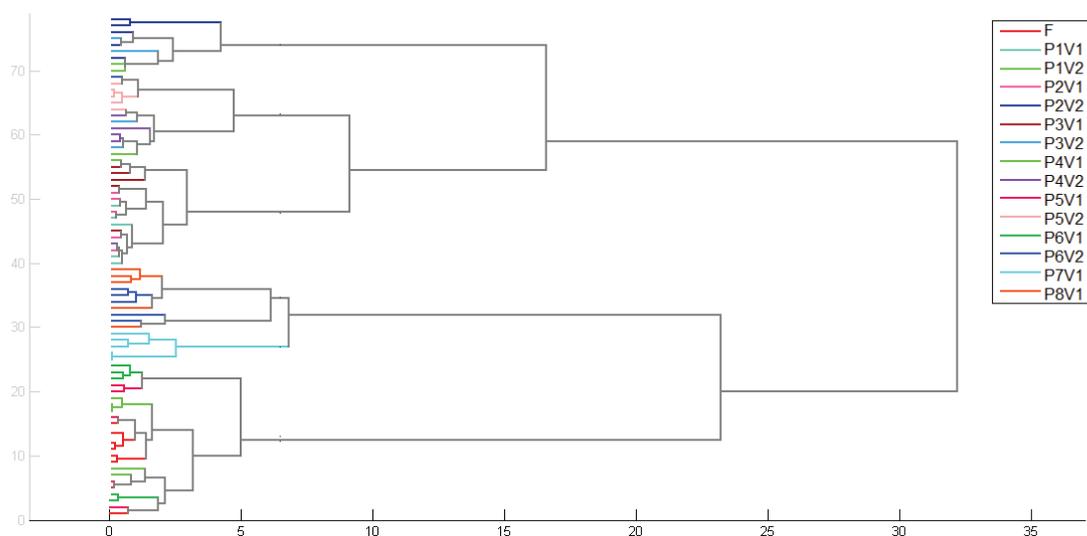


Figura 26. Análise de agrupamentos das amostras de Biplot com os 6 elementos (Al, Fe, Ca, Mn, Ti e K).

5.2.2 Dados quantitativos de espectrometria de raios gama

A quantificação de K, eTh e eU foi determinada em todas as amostras de 0-10 cm e 30-40 cm de profundidade. Os valores de concentração estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 27.

Tabela 9. Concentração de K, eU e eTh para as amostras de solo obtidas por espectrometria de raios gama.

Amostra e profundidade (cm)	K (%)	eU (ppm)	eTh (ppm)
F 0-10	0,100±0,003	2,34±0,10	17,28±0,44
F 30-40	0,080±0,003	3,48±0,10	22,13±0,44
F 70-80	0,080±0,003	3,82±0,11	22,43±0,45
P1V1 0-10	0,030±0,003	1,17±0,10	6,31±0,42
P1V1 30-40	0,020±0,003	1,31±0,10	6,75±0,41
P2V1 0-10	0,040±0,003	0,93±0,10	6,82±0,41
P2V1 30-40	0,000±0,003	1,29±0,10	7,59±0,42
P3V1 0-10	0,030±0,003	1,41±0,11	10,80±0,44
P3V1 30-40	0,020±0,003	1,74±0,11	11,21±0,45
P4V1 0-10	0,080±0,003	3,06±0,11	16,83±0,43
P4V1 30-40	0,070±0,003	3,13±0,11	19,03±0,44
P5V1 0-10	0,100±0,003	3,08±0,11	16,11±0,43
P5V1 30-40	0,120±0,003	3,19±0,11	17,96±0,45
P6V1 0-10	0,160±0,003	2,99±0,11	16,42±0,45
P6V1 30-40	0,120±0,003	3,09±0,11	16,70±0,44
P7V1 0-10	0,230±0,003	2,47±0,11	10,17±0,42
P7V1 30-40	0,200±0,003	3,21±0,11	14,06±0,42
P8V1 0-10	0,440±0,004	2,01±0,10	9,43±0,42
P8V1 30-40	0,540±0,004	2,04±0,10	9,13±0,42
P1V2 0-10	0,010±0,003	0,62±0,10	12,56±0,43
P1V2 30-40	0,040±0,003	0,79±0,10	7,88±0,41
P2V2 0-10	0,100±0,003	0,73±0,10	5,47±0,41
P2V2 30-40	0,020±0,003	0,49±0,10	6,68±0,40
P3V2 0-10	0,080±0,001	1,63±0,12	10,13±0,53
P3V2 30-40	0,007±0,003	1,01±0,11	8,99±0,47
P4V2 0-10	0,000±0,000	1,49±0,10	5,17±0,40
P4V2 30-40	0,030±0,003	0,94±0,10	6,69±0,40
P5V2 0-10	0,080±0,003	1,50±0,10	7,72±0,42
P5V2 30-40	0,040±0,003	1,46±0,10	8,37±0,41
P6V2 0-10	0,320±0,003	2,19±0,10	13,23±0,42
P6V2 30-40	0,490±0,003	2,51±0,10	11,98±0,41

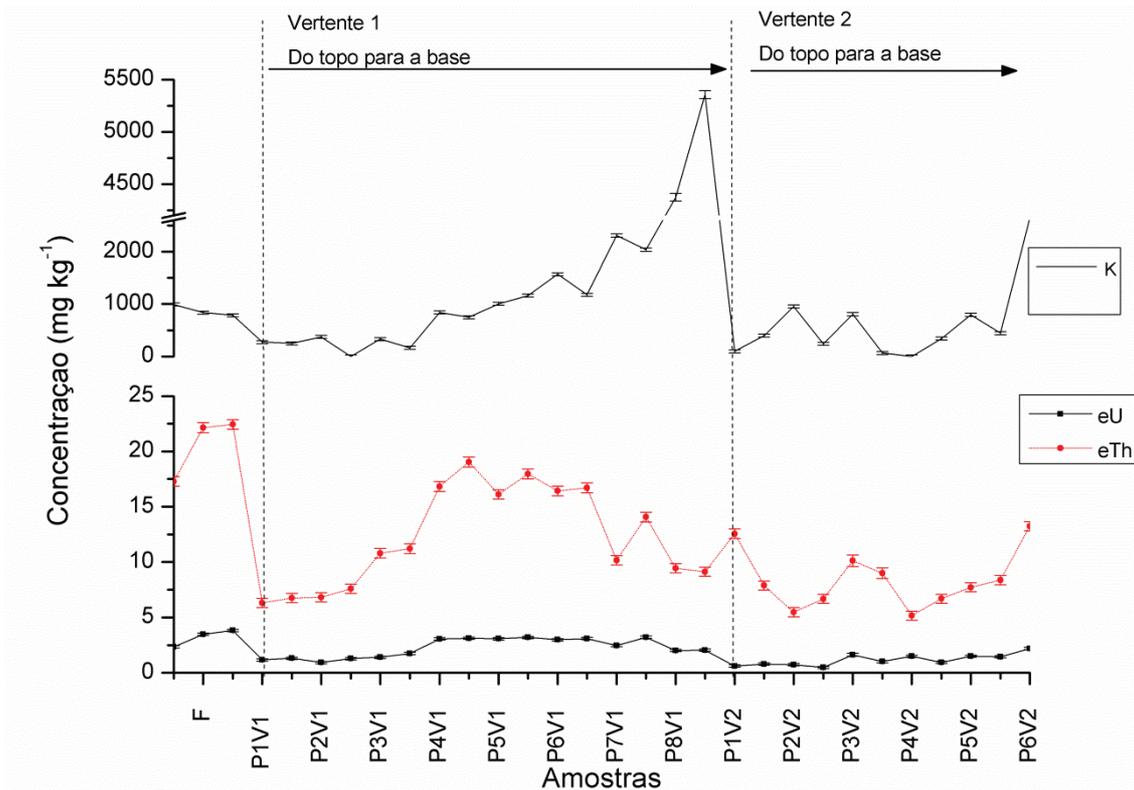


Figura 27. Valores de concentração com seu respectivo desvio-padrão, para K, eU e eTh nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm de profundidade.

Observando a Figura 27 nota-se que as amostras P8V1 e P6V2 possuem maior concentração de K, ambas provenientes da zona ripária. Em geral, a concentração de K aumenta com a diminuição da altitude da bacia, na vertente 1. Na vertente 2, as amostras de 30-40 cm de profundidade têm concentrações semelhantes, enquanto as amostras superficiais apresentam uma variabilidade.

Ao observar a curva representativa de K, pode-se tentativamente fazer uma ligação ao processo de erosão. Tanto na vertente 1 quanto na vertente 2 a curva segue uma periodicidade em que a concentração de K é maior em 0-10 cm do que em 30-40 cm de profundidade. Quando se tem uma inversão dessa periodicidade, como em P5V1, P8V1, P1V2, P4V2 e P6V2, podem ser um indicativo de que houve um transporte do solo de 0-10 cm de profundidade para outra área da bacia. Neste caso específico, as amostras da zona ripária P8V1 e P6V2 tem o comportamento de alteração no valor de K mais pronunciado, indicando empobrecimento de K na superfície de 0-10 cm do solo.

Em geral, a concentração eU aumenta para as amostras de menor altitude, nas duas vertentes. Os pontos P1V1 a P3V1 e P1V2 a P2V2 apresentaram a menor concentração, provavelmente porque o U é transportado ao longo da bacia juntamente com a matéria orgânica. Alguns estudos apontam que o processo dominante na

distribuição do U na superfície do solo é o transporte do mesmo unido a substâncias húmicas presentes na matéria orgânica (Nenadovic et al., 2012; Schulz, 1965).

A vertente 1 apresenta uma maior concentração de eTh de P1V1 para P6V1 e as amostras P7V1 e P8V1 estão fora desse padrão. Na vertente 2, as amostras P1V2 e P6V2 possuem a maior concentração de eTh, enquanto P2V2 a P5V2 têm menor concentração.

Os resultados de concentração do presente estudo foram comparados com os de Nenadovic et al., 2012. No entanto, os maiores valores encontrados foram menores que os menores valores apresentados pelo pesquisador na região da Servia para os elementos estudados eU, eTh e K.

A Figura 28 apresenta a dispersão das amostras e dos loadings em PC1 x PC2 para K, eTh e eU, representando 96,82 % da variância total dos dados. Como nos casos anteriores, as amostras estão distribuídas em dois grandes grupos. Do lado negativo da PC1 estão as amostras de maior altitude da bacia: P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2. Do lado positivo de PC1 estão as amostras de menor altitude: P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1, P8V1, corroborada pela análise de agrupamentos, apresentada na Figura 29. Sendo que no primeiro quadrante encontram-se as amostras da zona ripária (P8V1 e P6V2) juntamente com a amostra P7V1. As amostras de maior altitude são pobres na concentração de radionuclídeos, estando eles agrupados no terceiro quadrante, com exceção da amostra P2V2. As amostras da floresta estão agrupadas juntamente com as amostras P4V1, P5V1 e P6V1, e têm a maior concentração de eU e de eTh. Amostras da zona ripária são discriminadas por sua maior concentração de K.

As amostras de floresta se separam em dois grupos no segundo quadrante, as que estão mais à direita, as amostras com maior profundidade, 30-40 e 70-80 cm.

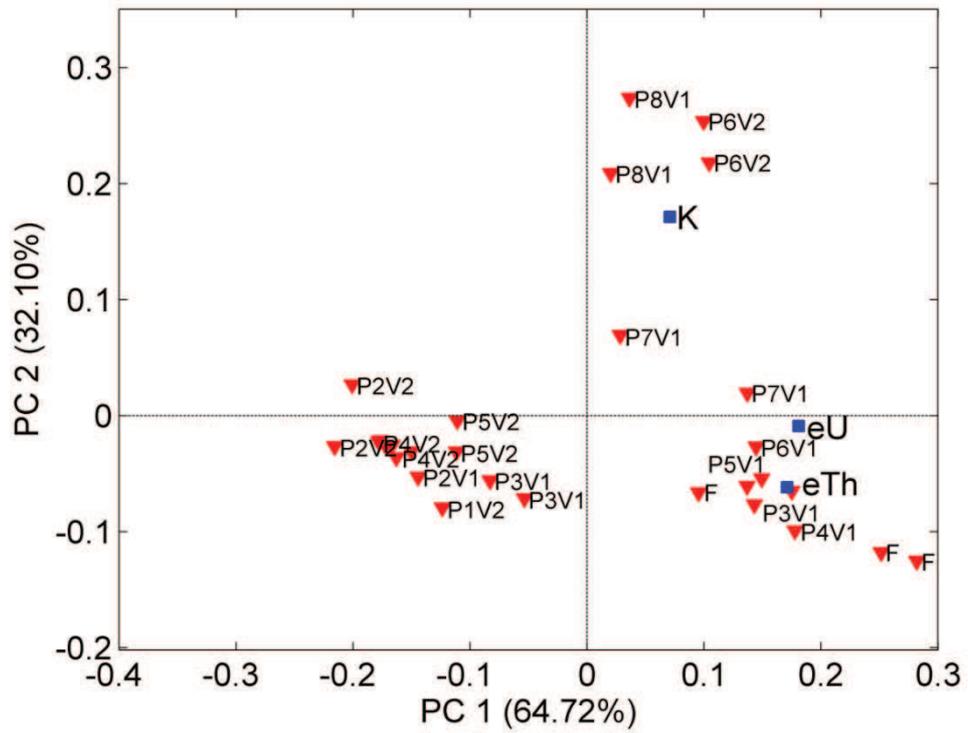


Figura 28. Bi-plot de PC1 x PC2 para a concentração de radionuclídeos.

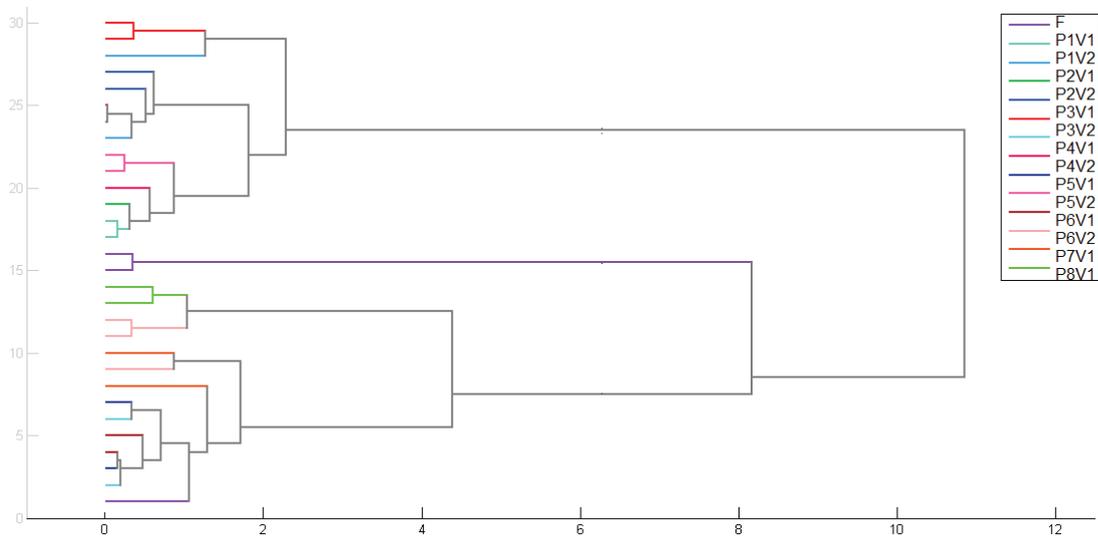


Figura 29. Análise de agrupamentos das amostras de Biplot com os 3 elementos (K, U e Th).

5.2.3 Discussão comparativa dos dados quantitativos

Os estudos quantitativos convergem para os mesmos resultados encontrados nos estudos dos espectros de EDXRF e espectrometria de raios gama combinados com análise multivariada. Foram formados dois grandes grupos. As amostras de maior altitude da bacia: P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2 e as amostras de menor altitude: P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1, P8V1. A Floresta (F) continua no lado contrário às amostras de maior altitude. E as amostras da zona ripária formam um grupo interno, sendo discriminadas pela concentração de K.

Os quatro conjuntos de dados descritos, (a) os dados espectrais de EDXRF, (b) os dados espectrais de espectrometria de raios gama, (c) os valores de concentração obtidos por EDXRF e (d) os valores de concentração obtidos por espectrometria de raios gama, convergiram para um mesmo resultado. Foi identificada uma tendência de diferenciação das amostras por profundidade em termos dos valores de concentração e que em algumas amostras as tendências se invertem. Estas alterações podem ter relação com a dinâmica do solo na bacia, contudo, estudos mais detalhados precisam ser realizados para se obter conclusões significativas.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obteve-se a separação das amostras, por meio da análise de componentes principais e análise de cluster, em dois grupos: amostras com maiores altitudes (P1V1, P1V2, P2V1, P2V2, P3V1, P3V2, P4V2 e P5V2, de 870 a 833 m) e amostras com menores altitudes (P4V1, P5V1, P6V1, P6V2, P7V1 e P8V1, de 848 a 813 m e F com 900 m de altitude em relação ao nível do mar), que possibilitou diferenciar um ponto de coleta de outro, em sequência topográfica, devido a pequenas variações em sua composição por métodos não destrutivos de análise.

A análise com dados espectrais não permitiu observar diferenças significativas por profundidade. Contudo a análise dos dados quantitativos mostrou uma pequena variação no solo com a profundidade, sugerindo que há apenas uma tendência de agrupar solos mais rasos e mais profundos. Este resultado pode indicar características da dinâmica do solo. Porém, estudos mais detalhados são necessários para se obter conclusões significativas.

Com essa pesquisa, foi possível comparar o resultado de duas técnicas analíticas de caracterização utilizando dados espectrais com PCA e dados quantitativos de concentração com PCA. De modo geral os resultados foram bastante similares. Dependendo do objetivo da pesquisa e do tipo de saída de dados fornecido pelo equipamento de medidas, pode-se optar por um dos conjuntos de dados sem detrimento do resultado da PCA. Quando a concentração é determinada após análise das áreas líquidas dos picos nos espectros, torna-se mais viável utilizar dados espectrais, pois este não necessita de informações de concentração elementar, o que elimina uma etapa e acelera o processo de obtenção de resultados.

Entre os equipamentos utilizados pode-se citar que o tempo de medida é determinante. Enquanto a análise por EDXRF utiliza 200 s para a obtenção do espectro de uma amostra, a espectrometria de raios gama utiliza um tempo de 86400 s para obtenção dos picos dos radionuclídeos com boa estatística, o que coloca o tempo de medida como um fator determinante da análise.

As duas metodologias analíticas empregadas são complementares no que se refere à quantificação dos elementos. Contudo, para ambas, os resultados da análise de PCA são equivalentes, o que corroborou o comportamento do solo na bacia.

A PCA utilizando diretamente os dados espectrais não é frequentemente utilizada. A interpretação dos dados a partir desses resultados pode ser considerada inovadora.

As amostras apresentaram pequenas variações em sua composição e a PCA permitiu visualizar e classificar mais facilmente as amostras de solo.

As metodologias são promissoras e podem ser empregadas para inferir informação significativa sobre a classificação do solo, e possivelmente sobre a dinâmica de solos, de diferentes regiões com aplicação na agricultura, geoquímica, área ambiental e forense.

7. TRATAMENTO DE RESÍDUOS

No desenvolvimento de todo o trabalho, não foram utilizados reagentes e não foram gerados resíduos que precisam ser tratados. Todos os materiais residuais, como as sobras das amostras de solo, foram descartados em lixo comum, sem custos operacionais ou riscos de contaminação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMPTTEK. Products for your imagination. Disponível em: < <http://www.amptek.com/products.html>>. Acesso em: 03 jan. 2014.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. *Tópicos em Ciência do Solo*. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002, v. 2, p. 645-692.
- ANTONELI, V; THOMAZ, E. L. Caracterização do meio físico da bacia Arroio Boa Vista – Guamiranga – PR. **Caminhos de Geografia**; v. 8, n. 21, p. 46–58, 2006.
- ANTONELI, V; THOMAZ, E. L. Comparação de infiltração de água no solo mensurada em período seco e úmido, em diferentes usos da terra da bacia do arroio Boa Vista, Guamiranga, Paraná. **Ambiência Guarapuava, PR**; v.5, n.2, p.301–318, 2009.
- ALEXANDRE, T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by X-ray spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 35, p. 257-260, 2006.
- BARSBY, A.; MCKINLEY, J. M.; OFTERDINGER, U.; YOUNG, M.; CAVE, M. R.; WRAGG, J. Bioaccessibility of trace elements in soils in Northern Ireland. **Science of the Total Environment**; v. 433, p, 398–417, 2012.
- BERTIN, E. P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. London: Editor Plenum Press, 1975.
- BRAMLEY, R. G. V. Lessons from nearly 20 years of precision agriculture research, development, and adoption as a guide to its appropriate application. **Crop & Pasture Science**, v. 60, p. 197-217, 2009.
- BRERETON, R. G. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- BRESCIA, M. A.; CALDAROLA, V.; GIGLIO, A.; BENEDETTI, B.; FANIZZI, F. P.; SACCO, A. Characterization of geographical origin of Italian red wines base don tradicional and nuclear magnetic resonance spectrometric determination. **Analitica Chimica Acta**, v. 458 n. 1, p. 177-186, 2002.
- BURCHAM, E. M. Física Nuclear, Editorial Reverté, S.A., 1974

- CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 6, n. 3, p. 547-565, 2010.
- CARDOSO, G. V.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; WASSERMAN, M. A.; MAZUL, N. Geoquímica de radionuclídeos naturais em solos de áreas circunvizinhas a uma unidade de mineração e atividade de urânio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 6, 2009.
- CARVALHO, J. R. P.; SILVEIRA, P. M.; VIEIRA, S. R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características química do solo sob diferentes preparos. Brasília: **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 8, p. 1151-1159, 2002.
- CHAKRABORTI, S. Verification of the Rayleigh scattering cross section. **American Journal of Physics**, v. 75, n. 9, p. 824-826, 2007.
- CHARRO, E.; PARDO, R.; PENA, V. Chemometric interpretation of vertical profiles of radionuclides in soils near a Spanish coal-fired power plant. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 488–496, 2013.
- ÇEVİK, U.; ERGEN, E.; BUDAK, G.; KARABULUT, A.; TIRASOGLU, E. ; APAYDIN, G.; KOPYA, A. I. Elemental analysis of Akçaabat tobacco and its Ash by EDXRF Spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 78, n. 3-4, p. 409-415, 2003.
- CISTERMA, F.J.; GONZÁLEZ, B. M. G.; RUARO, M. S.; ROSUÁ, C. J.; PEINADO, M. F. The use of a combined portable X ray fluorescence and multivariate statistical methods to assess a validated macroscopic rock samples classification in an ore exploration survey. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2307–2315, 2011.
- COMERO, S.; LOCORO, G.; FREE, G.; VACCARO, S.; CAPITANO, L.; GAWIK, B. M. Characterization of alpine lake sediments using multivariate statistical techniques. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 24–30, 2011.
- CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2009) Resolução nº 420, de 17 de dezembro de 2009.
- DRAGOVI, S.; ONJIA, A. Classification of soil samples according to geographic origin using gamma-ray spectrometry and pattern recognition methods. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, p. 218-224, 2007.

- DRAGOVIC, S.; ONJIA, A. Classification of soil samples according to their geographic origin using gamma-ray spectrometry and principal component analysis. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 89, p. 150-158, 2006.
- DURRANCE, E. M. Radioactivity in Geology: Principles and applications. Chichester, England: Ellis Horwood, 1986.
- FAJKOVIC, H.; MIKELIC, I. L.; PROKIC, E. Vertical distribution of ^{40}K , ^{232}Th , and ^{137}Cs mass activities in lake sediment (Vransko Lake, Croatia) and their relationship with the source material and sedimentation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 2273–2282, 2013.
- FAVARO, D. I. T.; CHIOCCOLA, G. S.; TADDEI, M. H.; BORTOLI, M.; MAZZILLI, B. P.; COZZOLINO, S. M. F. Chemical and radiological characterization of meals served by the COSEAS (USP-SP). Campinas: **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 189-194, 2009.
- FRANZ, C., MAKESCHIN, F.; WEIB, H.; LORZ, C. Geochemical signature and properties of sediment sources and alluvial sediments within the Lago Paranoá catchment. Brasilia: A study on anthropogenic introduced chemical elements in an urban river basin. **Science of the Total Environment**, v. 452-453, p. 411-420, 2013.
- GALLEGO, J. L. R.; ORTIZ, J. E.; SIERRA, C.; TORRES, T.; LLAMAS, J. F. Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000calyr BP. **Science of the Total Environment**, v. 454-455, p. 16-29, 2013.
- GLASBY, G. P.; SZEFER, P.; GELDON, J.; WARZOCHA, J. Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. **Science of the Total Environment**, v. 330, p. 176-186, 2004.
- GORAIEB, K. Uso de quimiometria aliada à espectroscopia de raios X para a caracterização de Al em aluminossilicatos e em sílicas modificadas com Al_2O_3 ; 2009, 129 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- GYSEL, M. V.; LEMBERGE, P.; ESPPEN, P.V. Description of Compton peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **X-ray Spectrometric**, v. 32, n. 2, p. 139-147, 2003.

- HERNÁNDEZ, A. J.; ALEXIS, S. S. , PASTOR, J. Soil degradation in the tropical forests of the Dominican Republic's Pedernales province in relation to heavy metal contents. **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 36-41, 2007.
- HERPIN, U, Cerri CC, Carvalho MCS, Markert B, Enxweiler J, Friese K, Breulmann G. Biogeochemical dynamics following land use change from to pasture in a humid tropical area (Rondonia, Brazil): a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. **Science of the Total Environment**, v. 286, p. 97 -109, 2002.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. Jul. 2003.
- JENKINS, R. Evolution of X-ray instrumentation and techniques, 1970-1990. *Advanced X-ray analytical*, v. 39, p. 13-18, 1995.
- JENKINS, R. X-Ray Fluorescence, 2 ed. New York: Wiley-Intenscience, 1999.
- JOSEPH, D.; SHARMA, I. G. Elemental Analysis of Cu-Ni and Nd-Al Alloys and, Nickel and Iron powders by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) tecnica. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 240, n. 1, p. 353-356, 1999.
- KANIU, M. I.; ANGEYO, K. H.; MWALA, A. K.; MANGALA, M. J. Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 729, p. 21-25, 2012.
- KAPLAN, I. Nuclear Physics, Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., 1963.
- KOWALSKI, B. R. Chemometrics. Matematics and Statistics in Chemistry. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1984.
- MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de Imagens. **Revista Analytica**, v. 6, p. 38-50, 2003.
- MOSELEY, H. G. J. High frequency spectra of the elements. **Philosophical Magazine**, v. 26, p. 1024-1034, 1913; v. 27, p. 703-713, 1914.

- MORAES, M. P. G. Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de raios X. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, 2003.
- MOROS, J.; GREDILLA, A.; VALLEJUELO, S. F. O.; DIEGO, A.; MADARIAGA, J. M.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M.. Partial least squares X-Ray fluorescence determination of trace elements in sediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal river. **Talanta**, v. 82, p. 1254–1260, 2010.
- MELQUIADES, F. L.; ANDREONI, L. F. S.; THOMAZ, E. L. Discrimination of land-use types in a catchment by energy dispersive X-ray fluorescence and principal component Analysis. **Radiation and Isotopes**, v. 77, p. 27-31, 2013.
- MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H.; REICHERT, J. M.; SANTOS, D. R. Identificação e implicações para a conservação do solo das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1637-1646, 2007.
- MIZUNO, Y.; OHMURA, Y. Theory of X-ray Raman scattering. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 22, n. 2, p. 445-449, 1967.
- METHOD 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2013.
- METHOD 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Disponível em: < <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2013.
- NAGATA, N. ; BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quântica por fluorescência de raios X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
- NASCIMENTO-FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). 1999. (Apostila do Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA - Depto de Ciências Exatas).
- NAVAS, A.; WALLING, D. E.; QUINE, T.; MACHIN, J.; SOTO, J.; DOMENECH, S.; LOPÉZ-VICENTE, M. Variability in ¹³⁷Cs inventories and potential climatic and lithological controls in central Ebro valley, Spain. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 274, p. 331-339, 2007.

- NENADOVIC, S.; NENADOVIC, M.; KLJAJEVIC, L.; VUKANAC, I.; POZNANOVIC, M.; RADOSAVLJEVIC, A. M.; PAVLOVIC, V. Vertical distribution of natural radionuclides um soil: Assessment of external exposure of population in cultivated and unsisturbed áreas. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 309–316, 2012.
- NETOL, B. B.; SCARMINIOLL, S. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.
- NUNEZ-LAGOS, R.; VIRTO, A. Shielding and Background Reduction. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 47, n. 9/10, p. 1011-1021, 1996.
- PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em água contaminadas usando fluorescência de raios X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.
- PENTEADO, L.; ANTONELI, V. A importância do cultivo do tabaco (*Nicotina tabacum*) para a permanência do homem no campo, um estudo de caso do distrito de Nova Boa Vista município de Guamiranga – PR. VI Semana de Geografia de Irati. O ontem, o hoje e o amanhã: Reflexões Sobre o Espaço Geográfico. 27 de Setembro a 02 de Outubro de 2010.
- PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Seção IX. Poluição do solo e qualidade ambiental. cinética de solubilização em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 143-151, 2007.
- ROSA, M. M.; CUSTÓDIO, L. G.; BONIFÁCIO, R. L.; TADDEI, M. H. Validação do ensaio de medidas por espectrometria gama de radionuclídeos em matrizes de alimentos. IX Latin American IRPA Regional Congress on Radiation Protection and Safety, Rio de Janeiro, 2013.
- SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZWEILER, J. Determinação de alguns metais em solos por espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva com modelagem por redes neurais. IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais. p.396-399, Jul. ITA, São José dos Campos – SP. 1999.
- SKOOG, D. A.; Leary, J. J. Principles of instrumental analysis. Philadelphia: Saunders, 1992.
- SENA, M. M.; FRIGUETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J.; TOKESHI, H.; POPPI, R. J. Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study. **Soil & Tillage Reseach**, v. 67, p. 171-181, 2002.

- SILVA, S. M. P.; CRÓSTA, A. P.; FERREIRA, F. J. F.; BEURLLEN, H.; SILVA, A. M.; SANTOS, L. F. Espectrometria de raios gama de granitos pegmatíticos da Província Pegmatítica da Borborema (PPB), nordeste do Brasil. São Paulo: **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n.4, 2010.
- SOARES, E. P.; NUNES, E. C.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Caracterização de polímeros e determinação de constituintes inorgânicos em embalagens plásticas metalizadas. **Polímeros**, v. 12, n. 3, 2002.
- SOUZA, A. M. Monitoração e ajuste de realimentação em processos produtivos multivariados. 2000. Tese (Doutorado Engenharia de Produção) – Universidade Federal Santa Catarina, 2000.
- SUZUKI, T. KISHIMOTO, T.; KAJI, T.; SUZUKI, T. X-ray scattering. II. Experiment with Cr K α Radiation. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 29, n. 3, p. 730-736, 1970.
- SUZUKI, T. X-ray Raman scattering experiment. I. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 22, n. 5, p. 1139-1150, 1967.
- TEIXEIRA, L. G. S.; ROCHA, R. B. S.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, J. S. R. Simultaneous Determination of Cooper and Iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulise paper. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 1073-1076, 2007.
- THOMAZ, E. L.; MELQUIADES, F. L. Discriminação de marcadores de proveniência de sedimento em bacia rural por meio de EDXRF. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 10, p. 95-102, 2009.
- VICINI, L. Análise multivariada da teoria à prática. 2005, 215f. Monografia (Especialização em Estatística) Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria.
- VILLA NOVA, N. A.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Potencial da água no sistema solo-planta estimado através da fase de vapor. **Scientia Agricola**, v. 53, n. 1, 1996.
- WASTOWSKI, A.D.; ROSA, G.M.; CHERUBIN, M. R.; RIGON, J. P. G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33 p. 1449-1452, 2010.

WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. **Fuel**. 2010, In Press.

YE R, WRIGHT, A. L. Multivariate Analysis of chemical and microbial properties in histosols an influenced by land-use types. **Soil & Tillage Research**, v. 110, p. 94–100, 2010.