<u>Pós-Graduação em Ciências Agrárias – Agronomia, Instituto Federal Goiano – *Campus* Rio Verde</u>

Apostila para a disciplina: Tópicos em fluorescência de raios-X e luz sincrotron aplicados à Ciência do Solo e áreas afins

Docentes responsáveis: Prof. Marco Aurélio Carbone Carneiro

Prof. Sérgio Henrique Godinho Silva

Prof. Guilherme Lopes

Prof. Geraldo César de Oliveira

Instituição dos docentes responsáveis:

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras

JANEIRO – 2021

1. APRESENTAÇÃO

Esta apostila foi redigida para servir, prioritariamente, como um guia para a disciplina intitulada "Tópicos em técnicas baseadas em luz síncrotron e aplicação de fluorescência de raios-X na Ciência do Solo e áreas afins". Este documento apresenta, primeiramente, uma breve descrição básica sobre luz síncrotron e algumas técnicas baseadas nessa radiação que podem ser aplicadas em diversas pesquisas na área de Ciência do Solo e outras áreas afins, como difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e absorção de raios-X (ARX). As técnicas de DRX e FRX são também utilizadas em laboratórios convencionais e de amplo conhecimento, não dependendo de radiação síncrotron, porém, a técnica de ARX é dependente de uma fonte de luz síncrotron para sua aplicabilidade, sendo a principal técnica baseada em síncrotron descrita nesta apostila. Após a apresentação da luz síncrotron e algumas de suas aplicações na Ciência do Solo, esta apostila aborda os princípios da técnica de FRX e suas aplicações, com ênfase para o uso de equipamento portátil de FRX (*pXRF – portable x-ray fluorescence*), que é o foco principal das aulas práticas na disciplina para a qual esta apostila foi redigida. Por fim e tendo em vista que a referida disciplina é de cunho bastante prático, este documento deve ser usado apenas como um guia no sentido de entender os princípios básicos e aplicações dessas técnicas, as quais apresentam grande potencial de utilização em pesquisas nas áreas agronômicas e ambientais.

2. LUZ SÍNCROTRON E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES NA CIÊNCIA DO SOLO

A luz síncrotron ou radiação síncrotron nada mais é que um tipo de radiação eletromagnética contendo diferentes comprimentos de onda, desde o infravermelho até os raios-X. A luz síncrotron é produzida quando partículas que são aceleradas a velocidades similares à velocidade da luz são desviadas por campos magnéticos. Geralmente, os locais, onde se tem a disponibilidade dessa radiação, possuem estruturas grandes e em forma circulares, onde as partículas são aceleradas e ficam girando. Em volta dessa estrutura (também conhecido como anel), existem diferentes estações experimentais (conhecidas

como linhas de luz ou *beamlines*), as quais utilizam dessa radiação e aplicam diferentes técnicas para estudar diversos materiais, como proteínas, solos, sedimentos, plantas, dentre outros. Para propiciar essa ampla utilização em diversas pesquisas, a radiação síncrotron apresenta algumas características únicas relevantes, que são: i) alto brilho/fluxo e ii) amplo espectro de energia. Assim, a radiação pode penetrar em diferentes materiais, sendo possível revelar suas estruturas moleculares e atômicas. Também, pelo fato da luz síncrotron cobrir diferentes faixas de energia, pesquisas podem ser realizadas usando diferentes comprimentos de onda e técnicas espectroscópicas.

Várias técnicas espectroscópicas podem ser aplicadas a partir da radiação síncrotron. Para a área de Ciência do Solo e áreas afins, técnicas usando os raios-X têm sido destacadas, apesar da realização de experimentos usando outras faixas de energia, como o infravermelho, também serem possíveis. Dentre algumas técnicas importantes que podem ser usadas na Ciência do Solo, citam-se, nesse documento, a DRX, FRX e ARX.

A técnica de DRX é de conhecimento amplo na Ciência do Solo, sendo muito utilizada para a caracterização de minerais cristalinos presentes em solos. Apesar de essa técnica (DRX) estar frequentemente disponível em laboratórios convencionais por tubos convencionais de raios-X, ela pode ser realizada por meio da radiação síncrotron, obtendo-se espectros de forma mais rápida e, ainda, podendo obter um menor limite de detecção para encontrar uma determinada fase cristalina (e.g., mineral) de interesse.

A técnica de FRX também pode ser realizada em ambos os locais (laboratórios convencionais e com luz síncrotron) e, atualmente, existem disponíveis no mercado vários equipamentos que conseguem determinar eficientemente diversos elementos por essa técnica, a exemplo de equipamento portátil de FRX (*pXRF – portable x-ray fluorescence*), que será tratado posteriormente nesta apostila. A aplicação dessa técnica (FRX) usando-se da radiação síncrotron pode ser combinada com imagens dos materiais estudados, o que possibilita o estudo da distribuição de elementos na amostra, podendo obter resolução espacial em nanômetros. Como exemplo de pesquisas nesse contexto, estudos recentes foram publicados aplicando essa técnica para avaliar a distribuição espacial de alguns elementos e de selênio (Se) em grãos de arroz que foram biofortificados por meio de diversas práticas agronômicas de adição do Se (e.g., aplicação no solo e/ou foliar) (LESSA et al., 2019; LESSA et al., 2020).

Por fim, a técnica de espectroscopia de ARX (*XAS – x-ray absorption spectroscopy*) demanda o uso da radiação síncrotron, não sendo sua aplicação geralmente disponível em laboratórios convencionais. Os detalhes dessa técnica, bem como suas possíveis aplicações estão descritos no próximo item.

2.1. Espectroscopia de absorção de raios-X e suas aplicações na Ciência do Solo

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS – x-ray absorption spectroscopy) é uma importante técnica amplamente utilizada baseada em radiação síncrotron. Essa técnica pode ser aplicada para o estudo de diversos elementos químicos em sólidos cristalinos e não cristalinos, bem como em estado líquido ou gasoso e em plantas (SPARKS, 2013), sendo as informações estruturais obtidas a partir dessa análise úteis para a identificação das espécies químicas do elemento em interesse.

Basicamente, a XAS mede o coeficiente de absorção dos raios-X em função da energia da radiação incidente. Nesse contexto, quando a energia incidente é superior à energia de ligação do elemento de interesse (energia necessária para extrair os elétrons localizados nos níveis mais internos do átomo), ocorre um aumento drástico na absorção, observando-se um salto no espectro, conhecido como borda de absorção (RIBEIRO et al., 2003). Esse espectro, conforme ilustrado hipoteticamente na figura 1, é geralmente dividido em duas regiões, sendo conhecidas como *X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) e extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS)*. A região XANES (-50 a 200 eV em relação à borda de absorção) é fortemente influenciada pelo estado de oxidação do átomo absorvedor dos raios-X (elemento de interesse), enquanto que a interpretação da região EXAFS (50 a 1000 eV acima da borda de absorção) pode fornecer informações detalhadas sobre a distância interatômica, o número de coordenação, além da identificação dos elementos vizinhos ao átomo absorvedor (KELLY et al., 2008).

O fato de a região XANES fornecer informações a respeito do estado de oxidação do átomo absorvedor dos raios-X é atribuído à energia de ligação, visto que essa energia varia de acordo com a configuração dos elétrons no átomo. Nesse contexto, quando ocorre a remoção de elétrons de um átomo, ou seja, uma oxidação, os elétrons remanescentes ficam mais pertos do núcleo positivamente carregado. Sendo assim, a energia de ligação é

aumentada, necessitando maiores energias para arrancar esses elétrons, ocorrendo, consequentemente, um pequeno deslocamento da borda de absorção para valores maiores de energia (FENDORF & SPARKS, 1996).

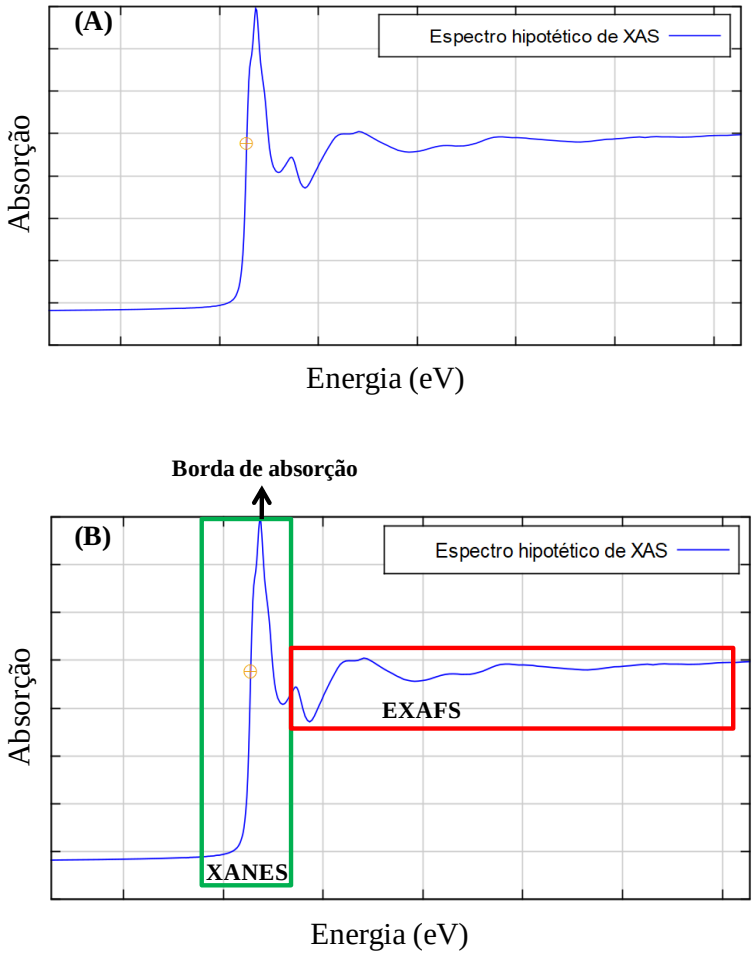

Figura 1. (A) Espectro hipotético de XAS e (B) espectro de XAS mostrando a borda de absorção e as regiões XANES (em verde) e EXAFS (em vermelho). Fonte: espectro medido por Guilherme Lopes e apresentado aqui de forma hipotética no sentido de mostrar as características e regiões de uma espectro de absorção de raios-X.

Enquanto a região XANES fornece essencialmente informações sobre o estado de oxidação do átomo de interesse, a de EXAFS alcança informações ao redor do átomo absorvedor, as quais são de suma importância para o melhor entendimento das espécies químicas presentes em um determinado solo, como em um solo contaminado por exemplo.

De forma simples, pode-se considerar que o espectro EXAFS constitui-se de oscilações oriundas de interferências no átomo absorvedor causadas por sua vizinhança, ou seja, por seus átomos vizinhos. Nesse contexto, cada oscilação é dependente do número (número de coordenação) e do tipo de átomo vizinho (RIBEIRO et al., 2003), fazendo com que uma oscilação seja característica para determinada espécie química envolvendo o elemento de interesse.

A identificação dos elementos vizinhos ao átomo absorvedor determinando quantos eles são e qual a distância interatômica entre eles é bastante complexa, sendo que para isso tem-se uma equação levando em consideração todos esses parâmetros, conhecida como fórmula EXAFS. Como mencionado anteriormente, esse processo de interpretação não é simples, sendo discutido em maiores detalhes em outros trabalhos (FENDORF & SPARKS, 1996; KELLY et al., 2008). Contudo, ressalta-se que o conhecimento desses parâmetros, a exemplo da distância interatômica, é muito importante para um melhor entendimento em estudos envolvendo, por exemplo, a adsorção de metais. Nesse contexto, estudos diferenciam adsorção de esfera interna e externa de Pb tendo como base esses parâmetros (STRAWN & SPARKS, 1999).

Essa análise do espectro EXAFS, determinando a distância interatômica, o número de coordenação e os átomos vizinhos do elemento de interesse, possui maior aplicabilidade para substâncias mais puras. Isso se deve ao fato de que, em substâncias heterogêneas, ocorrem interferências de vários elementos ao átomo absorvedor, tornando essa análise (ajuste), a qual é realizada por diferentes softwares, mais complicada e com um maior grau de incertezas. Nesse contexto, para sistemas complexos, a exemplo de solos, a interpretação do espectro EXAFS tem sido realizada por meio da técnica conhecida como ajuste de combinação linear ou *linear combination fitting* (LCF), que também é realizada por programas de computador.

A análise de LCF consta de uma modelagem matemática da amostra desconhecida usando espectros de diferentes amostras representativas de materiais com as espécies químicas conhecidas ou padrões (KELLY et al., 2008). Cada amostra, seja de composição química conhecida ou não, gera oscilações na região de EXAFS devido à interferência dos elementos vizinhos ao átomo analisado. Assim, quando se tem vários espectros coletados em amostras padrões (com a especiação química conhecida), pode-se, por meio de LCF,

combinar todos esses espectros com o espectro da amostra a ser avaliada, encontrando quais as amostras padrões e porcentagens de cada uma que contribuem para a obtenção do melhor ajuste da amostra desconhecida. Essa análise de LCF é realizada em programas de análise de dados envolvendo XAS, a exemplo do Athena (RAVEL E NEWVILLE, 2005).

De acordo com o exposto, aplicando a análise de LCF em espectros oriundos de solos (e.g., solos contaminados), pode-se realizar uma detalhada especiação química desses contaminantes. Contudo, é de suma importância para isso a coleta de dados em várias amostras padrões, as quais se constituem possíveis candidatas de ocorrência na área. Nesse contexto, estudos conduzidos em solo contaminado com Zn devido à atividade de mineração e metalurgia do metal, constataram, por meio de LCF no espectro EXAFS, a presença de 66% de $ZnFe_2O_4$ e 34% de ZnS na camada superficial do solo (ROBERTS et al., 2002).

Tendo em vista que os dois minerais encontrados no estudo mencionado anteriormente ($ZnFe_2O_4$ e ZnS) possuem estrutura cristalina, eles poderiam, dependendo das concentrações, ser detectados com o uso da técnica de difratometria de raios-X (DRX), a qual é mais simples, rápida e barata comparada ao uso de XAS. Entretanto, o uso da técnica de XAS pode contribuir de forma significativa para o conhecimento das espécies químicas de uma área. Isso porque, além dessa técnica permitir o reconhecimento de minerais em proporções bem menores que a técnica de DRX (SPARKS, 2013), ela ainda pode identificar materiais precipitados, que na maioria dos casos são amorfos ou mal cristalizados, e, portanto, impossíveis de serem detectados por DRX.

Nesse contexto, diversos trabalhos avaliando a especiação de metais em solos contaminados usando a técnica de XAS estão disponíveis na literatura internacional. Dentre eles, Nachtegaalet al. (2005) investigaram a especiação de Zn em solos oriundos de áreas de mineração/metalurgia e constataram significativa porcentagem do Zn associado a formas de precipitados. Os autores ressaltaram que tais precipitados levaram a uma drástica redução da fração trocável/biodisponível de Zn, o que reduziu significativamente a mobilidade desse elemento. Um estudo recentemente publicado, o qual avaliou a especiação de Zn por meio da técnica de XAS, também relatou a ocorrência de minerais secundários e/ou precipitados em áreas de mineração de Zn no Brasil, sendo que tais

espécies contribuíram para uma drástica redução do teor desse metal disponível no ambiente (LOPES et al., 2021).

Ressalta-se que são vários os exemplos de estudos aplicando a técnica de XAS que podem ser desenvolvidos envolvendo solos e plantas e que há disponível a estrutura de um laboratório com radiação síncrotron para a realização de pesquisas em Campinas, Brasil. Esse laboratório, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), o qual é supervisionado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI). Para a realização de experimentos nessa estrutura, pesquisadores do mundo todo podem enviar propostas, as quais são avaliadas e devidamente julgadas (https://www.lnls.cnpem.br/). Para o possível êxito na aprovação de uma determinada proposta, sugere-se que sejam, primeiramente, realizadas caracterizações prévias no material a ser pesquisado (e.g., solos, plantas ou outros) por meio de técnicas em laboratórios convencionais, o que pode auxiliar para o melhor entendimento da necessidade em utilizar a estrutura para a referida pesquisa.

3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X APLICADA À CIÊNCIA DO SOLO

Na Ciência do Solo, raios-X são comumente utilizados para diferentes finalidades. Dentre as mais comuns, destacam-se as técnicas de difração de raios-X (DRX), utilizada para caracterização mineralógica do solo (como já relatado) e a técnica de fluorescência de raios-X (FRX ou XRF – x-ray fluorescence), que identifica e quantifica os elementos químicos presentes nas amostras (WEINDORF; BAKR; ZHU, 2014). A XRF é uma técnica amplamente utilizada no ramo da indústria que requer rotinas analíticas rápidas para controle de qualidade de seus produtos (SANTOS et al., 2013). Segundo Weindorf et al. (2014) atualmente esta é a técnica de raios-X mais aplicada em ciências ambientais, mineração, química, metalurgia, arqueologia eciência do solo. Essa técnica oferece algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais de determinação de elementos químicos, pois, além de ter baixo custo, é rápida, exige mínimo ou nenhum preparo da amostra, não gera um passivo ambiental, não destróia amostra, além de determinar simultânea ou sequencialmente a concentração de vários elementos químicos (FILHO, 1999; KALNICKY; SINGHVI, 2001; WEINDORF; BAKR; ZHU, 2014).

A XRF se baseia na medida das intensidades das emissões de fluorescência característica de cada elemento químico que compõe a amostra. Para que ocorra essa emissão, a amostra deve receber energia suficiente para excitar os elétrons dos elementos que a compõem. A técnica requer que as espécies sejam irradiadas com fótons muito energéticos e a excitação do átomo acontece quando este é atingido por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partícula, ondas eletromagnéticas ou através de tubos de raios-X, sendo este último o processo mais utilizado.

À medida que um átomo em seu estado fundamental é submetido à ação de uma fonte de energia, ele absorve a energia incidente promovendo elétrons de níveis inferiores (p.e. camadas K e L) para níveis de energia superiores. Quando isso acontece, o átomo se encontra em estado denominado excitado. Na sequência, o elétron que estava em níveis energéticos superiores retorna à sua camada original, emitindo, nessa fase, energia na forma de radiação ou fluorescência. As energias emitidas pelos átomos durante a XRF são bem semelhantes às energias de ligação núcleo-elétron, que, por sua vez, são dependentes do número atômico (Z) e, consequentemente, são características de cada elemento, o que permite a sua identificação (KALNICKY; SINGHVI, 2001) (Figura 2). Enfim, ao irradiar os raios-X em uma amostra, como por exemplo solos, vários elementos podem ser detectados simultaneamente, como mostrado hipoteticamente na Figura 3.

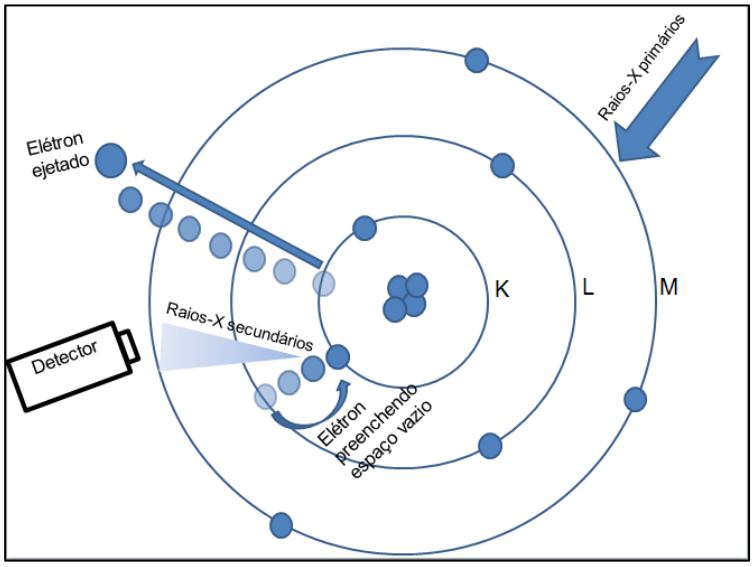

Figura 2. Esquema ilustrando a movimentação de elétrons ao serem atingidos por raios-X de alta energia, liberando raios-X secundários (fluorescência) que são detectados pelo equipamento para sua identificação e quantificação.

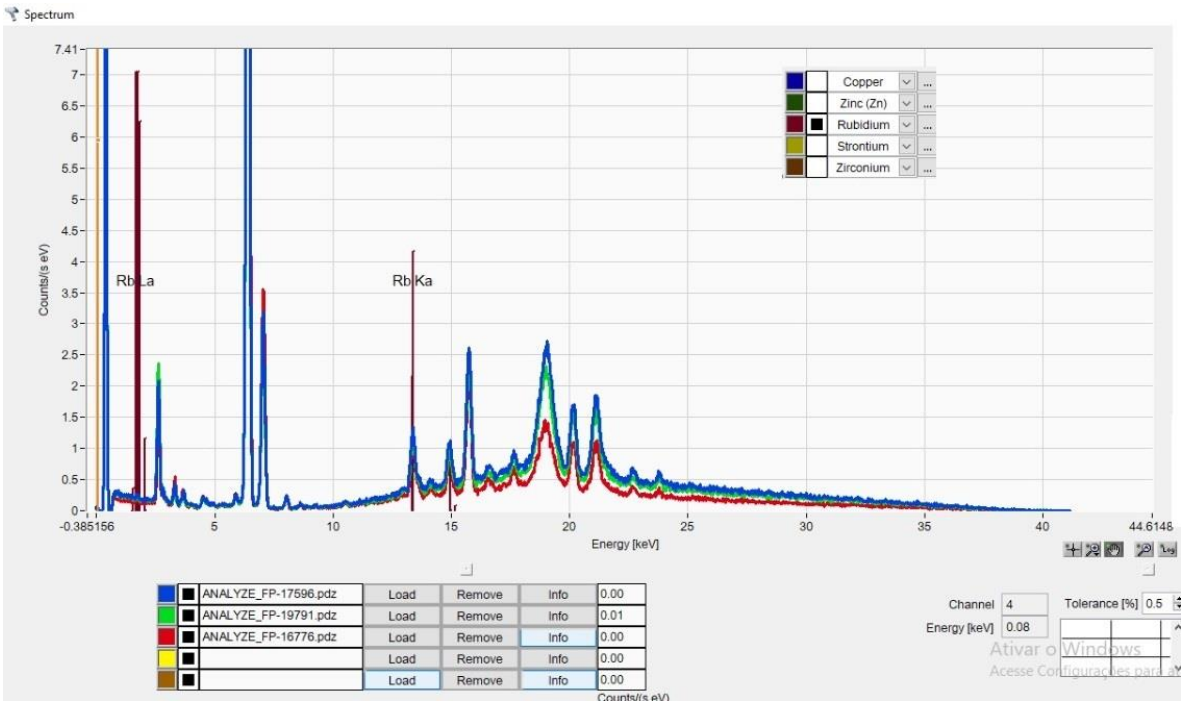

Figura 3. Exemplo de espectro gerado pelo pXRF, obtido pelo software S1PXRF S1 Mode (Bruker AXS Handheld Inc.) versão 3.8.30, contemplando vários elementos, com destaque para o Rb. Créditos: M.L.T. Santana e G.S. Carvalho.

Existem vários tipos de equipamentos que utilizam a XRF no mercado atualmente, citando os equipamentos que realizam a detecção dos elementos por dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e por energia dispersiva (EDXRF) (FILHO, 1999). Até a década de 1970, a XRF era realizada por espectrofotômetros que utilizavam a WDXRF. Esta técnica é baseada na Lei de Bragg da difração e requer um sistema sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector. Existem algumas vantagens do WDXRF quando comparado ao EDXRF, que incluem maior resolução espectral, maior faixa dinâmica e capacidade de medição de elementos ultraleves. Entretanto, sua complexidade, menor eficiência de detecção e exigências de fontes de raios-X de maior potência são pontos negativos em relação à EDXRF (WEINDORF; BAKR; ZHU, 2014). A EDXRF surgiu a partir do desenvolvimento de detectores supercondutores, que são capazes de discriminar linhas espectrais de energias próximas, como Kα e Kβ.

Esses detectores de alta resolução são capazes de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias de raios-X. Os detectores mais utilizados são os *silicone drift*

detectors (SDD) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro. Destaca-se que nestes detectores não é necessária a movimentação sincronizada do cristal de difração e detector, portanto não há partes móveis. O sistema EDXRF tem a vantagem de apresentar equipamentos menores, pois utilizam tubos de raios-X de baixa potência e/ou fontes radioativas de excitação. Uma das desvantagens do EDXRF em relação ao WDXRF é que ele possui baixa eficiência para raios-X de baixa energia, não sendo recomendado para detecção de elementos leves, ou seja, aqueles que possuem número atômico menor que 13.

Por várias décadas, a XRF tem sido utilizada em análises laboratoriais, contudo o atual desenvolvimento de instrumentos portáteis de fluorescência de raios-X (pXRF) tem tornado essa tecnologia acessível e disponível para uma ampla gama de investigações científicas, permitindo que teores totais de vários elementos sejam determinados *in situ* (no campo) e *ex situ* (p.e. no laboratório) com rapidez, facilidade e baixo custo (PEINADO et al., 2010; WEINDORF et al., 2012b).

Os resultados fornecidos pelo pXRF têm sido usados para serem relacionados direta ou indiretamente a vários atributos de solos. Como exemplos, há relatos de seu uso em estudos ligados a pedogênese (SILVA et al., 2018a; STOCKMANN et al., 2016; WEINDORF et al., 2012a, 2012b), poluição e quantificação de metais pesados (PAULETTE et al., 2015; PEINADO et al., 2010; QU et al., 2018; SUH; LEE; CHOI, 2016), mapeamento de classes e atributos de solos (BENEDET et al., 2021; DUDA et al., 2017; SILVA et al., 2016), predições e mapeamento de materiais de origem de solos(MANCINI et al., 2019, 2020), predição de atributos físicos (textura), químicos (teores trocáveis/disponíveis de macro e micronutrientes, pH, capacidade de troca de cátions, soma de bases, saturação por bases, etc)e microbiológicos (atividade enzimática)de solos (ANDRADE et al., 2020; BENEDET et al., 2020, 2021; FARIA et al., 2020; PELEGRINO et al., 2018; RAWAL et al., 2019; SHARMA et al., 2015; SILVA et al., 2017, 2020; TEIXEIRA et al., in press; WANG et al., 2015; ZHU; WEINDORF; ZHANG, 2011), detecção de áreas fontes de sedimento provocando erosão (BATISTA et al., 2019), dentre outros. Para algumas dessas finalidades, principalmente as que envolvem predições, se faz necessário criar modelos preditivos de classes e atributos de solos a partir de técnicas matemáticas, das mais simples às mais complexas, para que a partir dos resultados do pXRF sejam geradas, direta ou indiretamente, estimativas de resultados de variáveis mais

difíceis de serem obtidas (SILVA et al., 2020b). No geral, o uso do pXRF e de outros sensores próximos tem se mostrado de grande potencial por se tratarem de técnicas mais baratas e mais rápidas que análises convencionais, não-destrutivas das amostras e sem geração de resíduos químicos (LEMIÈRE, 2018; O'ROURKE et al., 2016b), após a aquisição do equipamento.

Vale ressaltar que as análises por esse equipamento sofrem influências de alguns fatores, tais como umidade, teor de matéria orgânica, granulometria, configuração doequipamento (modo e tempo de análise), o método de preparo de amostra, análises em campo em comparação a condições de laboratório (amostra seca e peneirada) e interferência espectral entre elementos (DIJAIR et al., 2020; NAWAR et al., 2019; PEINADO et al., 2010; SILVA et al., 2019, 2018b; STOCKMANN et al., 2016; TAVARES et al., 2020a, 2020b; WEINDORF; BAKR; ZHU, 2014). Entretanto, conhecendo-se esses fatores, são recomendadas análises com esse equipamento em condições padronizadas (p.ex., em terra fina seca ao ar), para se evitar maiores interferências desses fatores nos resultados gerados.

4. REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. et al. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, 2020.

BATISTA, P. V. G. et al. Using pedological knowledge to improve sediment source apportionment in tropical environments. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 9, p. 3274–3289, 2019.

BENEDET, L. et al. Soil subgroup prediction via portable X-ray fluorescence and visible near-infrared spectroscopy. **Geoderma**, v. 365, p. 114212, 2020.

BENEDET, L. et al. Rapid soil fertility prediction using X-ray fluorescence data and machine learning algorithms. **Catena**, v. 197, n. April 2020, p. 105003, fev. 2021.

DIJAIR, T. S. B. et al. Correcting field determination of elemental contents in soils via

portable X-ray fluorescence spectrometry. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44, p. e002420, 2020.

DUDA, B. M. et al. Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. **Geoderma**, v. 298, p. 78–91, 2017.

FARIA, Á. J. G. D. et al. Soils of the Brazilian Coastal Plains biome: Prediction of chemical attributes via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and robust prediction models. **Soil Research**, v. 58, n. 7, 2020.

FENDORF, S. E.; SPARKS, D. L. X-ray absorption fine structure spectroscopy. In: SPARKS, D, L. **Methods of soil analysis, part 3 – chemical methods**. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 1996. p. 377-416.

FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). p. 1–32, 1999.

KALNICKY, D. J.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 1–2, p. 93–122, 2001.

KELLY, S. D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: ULERY, A. L.; DREES, L. R. **Methods of soil analysis, part 5 – mineralogical methods.** Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 2008. p. 387-464.

LESSA, J. H. L.; RAYMUNDO, J. F.; CORGUINHA, A. P.; MARTINS, F. A.; ARAUJO, A. M.; MELO, F. E.; CARVALHO, H. W.; GUILHERME, L. R.; LOPES, G. Strategies for applying selenium for biofortification of rice in tropical soils and their effect on element accumulation and distribution in grains. **Journal of Cereal Science**, v. 96, p. 103125, 2020.

LESSA, J. H. L.; ARAUJO, A. M.; FERREIRA, L. A.; DA SILVA JUNIOR, E. C.; OLIVEIRA, C.; CORGUINHA, A. P.; MARTINS, F. A.; CARVALHO, H. W.; GUILHERME, L. R.; LOPES, G. Agronomic biofortification of rice (Oryza sativa L.) with selenium and its effect on element distributions in biofortified grains. Plant and Soil, v.

444, p. 331-342, 2019.

LOPES, G.**;** LI, W.; SIEBECKER, M. G.; SPARKS, D. L.; GUILHERME, L. R. G. Combining zinc desorption with EXAFS speciation analysis to understand Zn mobility in mining and smelting affected soils in Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 754, p. 142450, 2021.

MANCINI, M. et al. Parent material distribution mapping from tropical soils data via machine learning and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazil. **Geoderma**, v. 354, n. April, p. 113885, 2019.

MANCINI, M. et al. Soil parent material prediction for Brazil via proximal soil sensing. **Geoderma Regional**, v. 22, p. e00310, 2020.

NACHTEGAAL, M. et al. Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, p. 4649-4664, 2005.

NAWAR, S. et al. Can spectral analyses improve measurement of key soil fertility parameters with X-ray fluorescence spectrometry? **Geoderma**, v. 350, n. May, p. 29–39, 2019.

O'ROURKE, S. M. et al. Synergistic Use of Vis-NIR, MIR, and XRF Spectroscopy for the Determination of Soil Geochemistry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, n. 4, p. 888, 2016.

PAULETTE, L. et al. Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable x-ray fluorescence spectroscopy: Copşa Mică, Romania. **Geoderma**, v. 243–244, p. 130–140, 2015.

PEINADO, F. M. et al. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). **Geoderma**, v. 159, n. 1–2, p. 76–82, 2010.

PELEGRINO, M. H. P. et al. Synthesis of proximal sensing, terrain analysis, and parent material information for available micronutrient prediction in tropical soils. **Precision Agriculture**, n. 0123456789, p. 1–21, 2018.

QU, M. et al. Spatial uncertainty assessment of the environmental risk of soil copper using auxiliary portable X-ray fl uorescence spectrometry data and soil pH. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 184–190, 2018.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena and artemis: interactive graphical data analysis using IFEFFIT. **Physica Scripta**, v. T115, p. 1007-1010, 2005.

RAWAL, A. et al. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. **Geoderma**, v. 338, p. 375–382, 2019.

RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Chemkeys** – liberdade para aprender, p. 1-23, 2003.

ROBERTS, D.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and micro-spectroscopic techniques. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 1742-1750, 2002.

SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**, v. 239, p. 130–134, 2015.

SILVA, E. A. et al. Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Pedosphere**, v. 29, n. 4, p. 468–482, 2019.

SILVA, S. H. G. et al. Proximal sensing and digital terrain models applied to digital soil mapping and modeling of Brazilian Latosols (Oxisols). **Remote Sensing**, v. 8, p. 614–635, 25 jul. 2016.

SILVA, S. H. G. et al. Multiple linear regression and random forest to predict and map soil properties using data from portable X-ray fluorescence analyzer (pXRF). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 6, p. 648–664, 2017.

SILVA, S. H. G. et al. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. **Applied Clay Science**, v. 162, 2018a.

SILVA, S. H. G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-

ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, n. 1, p. 80–92, fev. 2018b.

SILVA, S. H. G. et al. Soil texture prediction in tropical soils: A portable X-ray fluorescence spectrometry approach. **Geoderma**, v. 362, p. 114136, 2020a.

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

SPARKS, D. L. Advances in the use of synchrotron radiation to elucidate environmental interfacial reaction processes and mechanisms in the earth's critical zone. In: XU, J.; SPARKS, D. L. **Molecular environmental soil science.** Progress in soil science, 2013. p. 93-114.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2. ed. Academic Press, 2003, 352p.

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220–231, 2016.

STRAWN, D. G.; SPARKS, D. L. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 216, p. 257-269, 1999.

SUH, J.; LEE, H.; CHOI, Y. A rapid, accurate, and efficient method to map heavy metal-contaminated soils of abandoned mine sites using converted portable XRF data and GIS. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 12, 2016.

TAVARES, T. R. et al. Effect of x-ray tube configuration on measurement of key soil fertility attributes with XRF. **Remote Sensing**, v. 12, n. 6, p. 963–983, 2020a.

TAVARES, T. R. et al. Assessing soil key fertility attributes using a portable X-ray fluorescence: A simple method to overcome matrix effect. **Agronomy**, v. 10, n. 6, 2020b.

TEIXEIRA, A. F. DOS S. et al. Soil physicochemical properties and terrain information

predict soil enzymes activity in phytophysiognomies of the Quadrilátero Ferrífero region in Brazil. **Catena**, [s.d.].

WANG, D. et al. Synthesized use of VisNIR DRS and PXRF for soil characterization: Total carbon and total nitrogen. **Geoderma**, v. 243–244, p. 157–167, 2015.

WEINDORF, D. C. et al. Enhanced pedon horizonation using portable X-ray fluorescence spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, n. 2, p. 522–531, 2012a.

WEINDORF, D. C. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. **Geoderma**, v. 189–190, p. 268–277, nov. 2012b.

WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 1–45, 2014.

ZHU, Y.; WEINDORF, D. C.; ZHANG, W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. **Geoderma**, v. 167–168, p. 167–177, 2011.