



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 636

**UMA ANÁLISE DE CLUSTER VIA CITESPACE A
PROPÓSITO DA ESPECTROMETRIA WDXRF
PARA GEOCIENTISTAS (2001-2021)**

Dissertação apresentada por:

REBECA SOARES CASTANHO

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

BELÉM
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C346a Castanho, Rebeca Soares.

Uma análise de cluster via CiteSpace a propósito da
espectrometria WDXRF para geocientistas / Rebeca Soares
Castanho. — 2023.
xiii, 66 f. : il. color.

Orientador(a): Profª. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia
e Geoquímica, Belém, 2023.

1. Geoquímica. 2. Análise Instrumental. 3. Bibliometria.
I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**UMA ANÁLISE DE CLUSTER VIA CITESPACE A
PROPÓSITO DA ESPECTROMETRIA WDXRF PARA
GEOCIENTISTAS(2001-2021)**

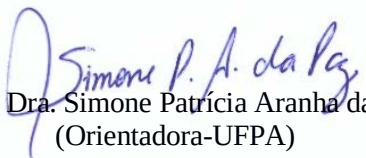
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

REBECA SOARES CASTANHO

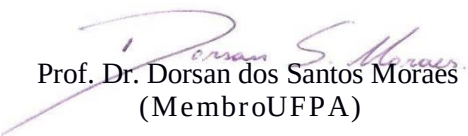
Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, linha de pesquisa em MINERALOGIA E GEOQUÍMICA

Data de Aprovação: 17 / 08 / 2023

Banca Examinadora:


Prof. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
(Orientadora-UFPA)


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Membro-OUFPA)


Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes
(MembroUFPA)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo Roberto e Heliete, por toda dedicação, por todo esforço e apoio inabaláveis nos momentos mais difíceis desse percurso.

À minha orientadora, Profa. Dra. Simone Paz, por compartilhar comigo seu tempo e um pouco de sua grande *expertise* durante esse ciclo.

A todos os amigos e colegas do Grupo de Pesquisa em Ciência e Engenharia Mineral (GCEM/UFGA) que tornam o Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), antes de tudo, um espaço de grande união. Agradeço em especial à Andréia Rodrigues e à Lesley Sales.

Ao amigo Dimi Fagundes Randel, que sempre se dispôs prontamente para discutirmos sobre bibliometria, CiteSpace e a vida em geral.

Ao Paulo Victor Campos Sousa, um grande amigo com o qual dividi nesses últimos anos inúmeras trocas de conhecimento, risadas e até mesmo choros.

Aos amigos que conquistei em diferentes fases da minha vida e que resolveram fazer de nossas amizades uma base sólida: Clarissa Cruz, Claudia Almeida, Leila Dantas, Lucas Mendes e Nara Peres. Obrigada pela cumplicidade genuína.

À equipe do Instituto SENAI de Tecnologia em Química com a qual tenho o imenso prazer em trabalhar junto e pela oportunidade de aprender cada vez mais em nossas demandas do WDXRF. Agradeço em especial às coordenadoras Taciana Quaresma e Patrícia Freitas.

À Amanda Rodrigues, à Eduarda Terra e à Sara Luiza que tornam a casa que dividimos um verdadeiro lar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (PPGG/IG/UFGA) por toda infraestrutura física e intelectual que dispôs para minha formação.

Por fim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração desse estudo.

Eu, um universo de átomos, um átomo no universo.

(Richard P. Feynman)

RESUMO

O presente estudo bibliométrico trata acerca da espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF) aplicada à análise geoquímica a fim de avaliar as tendências científicas ao longo de um recorte temporal de vinte anos – entre 2001 e 2021 – usando o software acadêmico e gratuito CiteSpace. Foram recolhidos 941 artigos científicos internacionais envolvendo WDXRF na plataforma Web of Science (WoS) a partir das expressões “wdxrf” ou “wavelength dispersive x-ray fluorescence”. A avaliação dos dados ocorreu em duas partes: na primeira, buscou-se compreender e interpretar os aspectos quantitativos da produção científica relacionada à técnica e, na segunda parte, realizou-se uma análise de coocorrência de palavras-chaves dos trabalhos recuperados. Apesar das flutuações, houve um aumento constante do número de artigos relacionados a essa espectrometria, sendo 2020 o ano de maior produtividade da série histórica (105 publicações). Os Estados Unidos da América são líderes na classificação por países (110 artigos), contudo, a distribuição relativamente homogênea desses estudos revela que a WDXRF é uma técnica bastante difundida no mundo. O Brasil está entre os dez países mais influentes da área, ocupando a oitava posição com 59 publicações. O periódico X-Ray Spectrometry, que conta com 82 artigos, predomina a divulgação sobre esta técnica analítica. No total, foram encontradas 569 palavras-chave conectadas por 2002 ligações de coocorrência, destacando-se o termo trace element (“elemento traço”), que denota um interesse solidificado, mas sempre em voga, em relação ao uso da WDXRF para este nível de análise química. Por outro lado, nanoparticle (“nanopartícula”) é a palavra-chave de maior explosão de citações nestas duas décadas, especialmente entre os anos de 2015 e 2021, trazendo à luz uma tendência mais atual à caracterização elementar de compostos nanoestruturados. O programa CiteSpace identificou 13 grupos temáticos, sendo cinco os mais notáveis no emprego da instrumentação: caracterização de nanomateriais (cluster #0); análise de metais pesados em nível traço (cluster #1); especiação química (cluster #2); análise de materiais particulados em filtros (cluster #5) e proveniência de cerâmicas históricas (cluster #6). Em suma, pôde-se concluir que a química dos materiais geológicos não constitui um corpo de estudos estreitamente definido em relação à WDXRF, porém esta é uma fronteira científica que se expande através da interdisciplinaridade, o que pode fornecer novas e integradas abordagens metodológicas às pesquisas dos geocientistas que se aprofundarem na técnica.

Palavras-chave: bibliometria; WDXRF; geoquímica; Web of Science; CiteSpace.

ABSTRACT

The present bibliometric analysis addresses the use of Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) spectrometry in geochemical analysis to evaluate scientific trends over a twenty-year period, from 2001 to 2021, using the academic and free bibliometric tool, CiteSpace. For this purpose, 941 international scientific articles involving WDXRF were collected from the Web of Science (WoS) platform using the search terms "wdxrf" or "wavelength dispersive x-ray fluorescence". The data analysis was divided into two parts: the first part aimed to understand and interpret the quantitative aspects of the scientific production related to the technique, while the second part involved a co-occurrence analysis of keywords from the retrieved works. Despite fluctuations, there has been a constant increase in the number of articles related to this spectrometry technique, with 2020 being the year with the highest productivity in the historical series (105 publications). The United States of America leads the country rankings (110 articles); however, the relatively homogeneous distribution of these studies reveals that WDXRF is a widely disseminated technique worldwide. Brazil ranks among the top ten most influential countries in this field, occupying the eighth position with 59 publications. The journal X-Ray Spectrometry, with 82 articles, stands out as the primary venue for the dissemination of research on this analytical technique. In total, 569 keywords were found, connected by 2002 co-occurrence links. The term "trace element" denotes a solidified but always relevant interest in the use of WDXRF for this level of chemical analysis. On the other hand, "nanoparticle" is the keyword with the highest citation explosion over the past two decades, particularly between 2015 and 2021, highlighting a more recent trend in the elemental characterization of nanostructured compounds. The CiteSpace program identified 13 thematic groups, with five being the most notable in the application of this instrumentation: nanomaterial characterization (cluster #0), trace-level heavy metal analysis (cluster #1), chemical speciation (cluster #2), analysis of particulate matter on filters (cluster #5), and provenance of historical ceramics (cluster #6). In summary, it can be concluded that the chemistry of geological materials does not constitute a narrowly defined body of studies concerning WDXRF. Instead, it represents a scientific frontier that expands through interdisciplinary approaches, providing new and integrated methodological approaches to geoscientific research for those who delve into this technique

Keywords: bibliometrics; WDXRF; geochemistry; Web of Science; CiteSpace.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 – Principais indicadores bibliométricos.....	10
Figura 1 – Fenômeno de fluorescência de raios-X.	16
Figura 2 – Principais linhas e suas transições eletrônicas.	17
Figura 3 – Rendimentos de fluorescência para linhas K e L	18
Figura 4 – Configuração de um WDXRF.....	19
Figura 5 – Principais preparações de amostras geológicas para análise por WDXRF.....	24
Quadro 2 – Terminologias e notações dos coeficientes de influência.....	31
Figura 6 – Equação dos Parâmetros Fundamentais e suas componentes	32
Figura 7 – Procedimentos executados para a análise bibliométrica	34
Figura 8 – Interface do software CiteSpace.....	37
Figura 9 – Distribuição anual das publicações envolvendo WDXRF entre 2001-2021.....	38
Figura 10 – Dez países que mais publicaram artigos envolvendo WDXRF	39
Figura 11 – Dez periódicos com os maiores números de publicações envolvendo WDXRF ..	41
Figura 12 – Rede de coocorrência de palavras-chave relacionadas à WDXRF	46
Figura 13 – Clusters relacionados à WDXRF identificados pelo CiteSpace	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações de parâmetros no CiteSpace	36
Tabela 2 – Lei de Bradford aplicada aos dados quantitativos sobre WDXRF	40
Tabela 3 – As 10 palavras-chaves mais frequentes	42
Tabela 4 – As 10 palavras-chave com maior centralidade	43
Tabela 5 – As 12 palavras-chave com maiores explosões de citação	44
Tabela 6 – Principais <i>clusters</i> temáticos ligados à WDXRF	48

LISTA DE ABREVIATURAS

ACA – Análise comparativa de cocitação de autores

CI – Coeficiente de influência

DCA – Análise progressiva de cocitação de documentos

ETR – Elementos terras raras

EXDRF – Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia

IBBD – Instituto Brasileiro de Bibliografia e Documentação

IBICT – Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia

ISI – Institute for Scientific Information

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MRC – Material de referência certificado

PF – Parâmetros fundamentais

WDXRF – Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda

WoS – Web of Science

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL.....	3
2.1 ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 A PRODUÇÃO CIENTÍFICA	4
3.1.1 A pesquisa bibliográfica	4
3.2 BIBLIOMETRIA	5
3.2.1 Histórico do termo e conceitos.....	5
3.2.2 Leis clássicas da bibliometria: Lotka, Bradford e Zipf.....	7
3.2.2.1 Lei de Lotka.....	7
3.2.2.2 Lei de Bradford.....	8
3.2.2.3 Lei de Zipf	8
3.2.3 Indicadores bibliométricos.....	9
3.3 FERRAMENTAS BIBLIOMÉTRICAS: WEB OF SCIENCE E CITESPACE.....	11
3.3.1 Web of Science (WoS)	11
3.3.2 CiteSpace	12
3.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR COMPRIMENTO DE ONDA DISPERSIVO (WDXRF).....	13
3.4.1 Fundamentos da técnica analítica	13

3.4.1.1 Fluorescência de raios-X	15
3.4.1.2 Espalhamento incoerente de Compton	18
3.4.2 Geometria de um espectrômetro WDXRF	19
3.4.2.1 Fonte de radiação: tubos de raios-X	20
3.4.2.2 Apresentação da amostra e sistema de dispersão: filtros, <i>spinner</i> e máscara.....	21
3.4.2.3 Sistema de detecção: colimadores, cristais e goniômetro, detector.....	21
3.4.3 Preparação de amostras	24
3.4.3.1 Pastilhas de pó prensado.....	24
3.4.3.2 Discos fundidos.	26
3.4.4 Análise em WDXRF	27
3.4.4.1 Análise qualitativa	27
3.4.4.2 Calibração e análise quantitativa	28
3.4.4.3 Interferências na análise quantitativa	29
3.4.4.4 Métodos de correção matemática	30
4 METODOLOGIA.....	34
4.1 COLETA DE DADOS NA PLATAFORMA WEB OF SCIENCE.....	34
4.2 PROCESSAMENTO DOS DADOS COLETADOS	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 ANÁLISE DOS DADOS BIBLIOMÉTRICOS.....	38
5.1.1 Distribuição anual das publicações	38
5.1.2 Países que mais publicaram.....	39
5.1.3 Principais revistas científicas.....	40
5.2 ANÁLISE DA COOCORRÊNCIA DE PALAVRAS-CHAVE	42
5.2.1 Mapeamento de palavras-chave	42
5.2.2 Tendências científicas	43
5.2.3 Principais temas de pesquisa	47
5.2.3.1 Cluster #0: <i>Synthesis characterization</i>	49

5.2.3.2 Cluster #1: <i>Heavy metal</i>	50
5.2.3.3 Cluster #2: <i>Chemical shift</i>	51
5.2.3.4 Cluster #5: <i>Foliar fuel</i>	51
5.2.3.5 Cluster #6: <i>Starting point</i>	52
5.3 WDXRF, GEOCIÊNCIAS E INTERDISCIPLINARIDADE	53
6 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A produção científica tem como principal alicerce a pesquisa, uma forma de investigação e busca pelo conhecimento de um determinado fenômeno através do confronto entre teorias estabelecidas e a realidade que se impõe. Desse modo, a pesquisa bibliográfica se constitui como uma ferramenta imprescindível para a compreensão sobre as bases teóricas, os métodos e as técnicas a serem empregados pelo pesquisador.

No entanto, devido à atual evolução tecnológica, ao grande volume de documentos disponíveis e ao crescimento das publicações científicas, tornou-se necessário o uso de métodos matemáticos e computacionais para uma revisão sistemática e abrangente da literatura. Assim, a bibliometria surge como uma ferramenta quantitativa para a análise do arcabouço intelectual e do estado da arte de um determinado campo de estudos.

O estabelecimento de bases de dados *online* de referência e de citações – vide Web of Science, WoS – possibilitou a exploração desses resultados na forma de performance, por meio de indicadores bibliométricos, e de mapas, que denotam os aspectos dinâmicos e estruturais das informações científicas. Para a visualização destes dados, o presente estudo empregou o programa CiteSpace, que decompõe redes de cocitação em recortes temporais, o que Chen (2004) denomina de estratégia “dividir para conquistar”.

Ao longo dos anos, ganhando destaque a partir de 1950, a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF) tem se consolidado como a principal técnica instrumental de determinação da composição química dos materiais, aplicada nas diferentes áreas do conhecimento. Na geoquímica, a instrumentação é tida como referência em análises elementares a fim de auxiliar na classificação e na diferenciação de rochas ou mesmo na prospecção de bens minerais (Castanho 2017, Oyedotun 2018, Xue *et al.* 2020).

A WDXRF é uma espectrometria multielementar não-destrutiva que dispõe de uma preparação de amostras simples e rápida, além de fornecer resultados acurados e precisos. A técnica se baseia na excitação dos analitos por uma fonte primária de raios-X e nas suas correspondentes emissões características – também chamadas de radiações fluorescentes ou secundárias. A identificação qualitativa desses raios-X é dada pela dispersão dos mesmos em cristais analisadores e a quantificação, pela contagem estatística das intensidades geradas (Brouwer 2013).

Neste contexto, buscou-se construir uma revisão bibliométrica sobre a técnica WDXRF ao longo de um período de vinte anos (entre 2001 e 2021) a fim de compreender a evolução da técnica e discutir como as análises geoquímicas estiveram presentes nesse recorte temporal.

Com isso, almeja-se fornecer aos geocientistas uma visão de maior abrangência sobre uma instrumentação tão amplamente usada na área, mas que conta com um grande potencial para o desenvolvimento e a expansão das fronteiras de pesquisas mineralógicas e geoquímicas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Analisar a produção científica a propósito da espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda, no âmbito internacional, por meio do método de cocitação de palavras-chaves e empregando o *software* CiteSpace a fim de discutir a relação entre a análise química de materiais geológicos e o estado da arte desta técnica instrumental. O recorte temporal entre os anos de 2001 e 2021 foi estabelecido a fim de se obter uma base de dados ampla e não suscetível a constantes atualizações durante a pesquisa.

2.1 ESPECÍFICOS

- Identificar a distribuição anual dos artigos assim como os países e as revistas científicas que mais publicaram sobre a espectrometria WDXRF;
- Mapear as principais palavras-chaves pelos indicadores frequência e centralidade;
- Analisar tendências científicas por meio da explosão de citações de palavras-chave;
- Entender e discutir a configuração do domínio do conhecimento sobre a técnica WDXRF através da análise dos principais *clusters* gerados;
- Discutir como a análise química de materiais geológicos por WDXRF se configura no estado atual de conhecimento desta espectrometria a fim e atuar como base para futuros trabalhos envolvendo a técnica no campo da geoquímica e da mineralogia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A ciência, como um modo de elaborar a realidade, objetiva-se verdadeira, impessoal e falseável. Dessa forma, o conhecimento científico utiliza-se de um método sistemático que envolve a formulação de conceitos, a condução de observações e de experimentos assim como a geração e a validação de hipóteses explicativas.

Contudo, o conhecimento científico não se propõe absoluto, mas como um processo a ser constantemente aprimorado. Em decorrência disto, a atividade central para sua construção é a pesquisa científica, uma forma de investigação a fim de descobrir e interpretar fatos de uma determinada realidade (Pizzani *et al.* 2012).

Como definido por Fonseca (2002), esta investigação pode ter dois tipos de abordagem: a qualitativa e a quantitativa.

A pesquisa qualitativa foca na interpretação do objeto, no contexto em que este está inserido e na proximidade do pesquisador com os fenômenos observados. De outra forma, a pesquisa quantitativa recorre a descrições matemáticas e à objetividade através de teorias e hipóteses definidas rigorosamente. O autor, porém, enfatiza que a junção dessas duas abordagens permite uma maior coleta de informações do que usá-las separadamente (Fonseca 2002).

Gil (2002) ressalta que, a fim de confrontar teoria e realidade, torna-se necessário delinear a pesquisa, isto é, planejar procedimentos técnicos de coleta e análise de dados. Com base nesse delineamento, a pesquisa pode ser identificada como bibliográfica, documental ou experimental. O objeto de estudo deste trabalho é a pesquisa bibliográfica.

3.1.1 A pesquisa bibliográfica

Segundo Boccato (2006), a pesquisa bibliográfica é uma busca por referenciais teóricos que, após a análise e a discussão de suas contribuições científicas, fornece subsídios para a resolução de um problema – hipótese.

Nenhuma pesquisa se origina sem precedentes, pois sempre há a possibilidade de existir trabalhos semelhantes, complementares ou mesmo iguais ao pretendido. Portanto, além de fornecer uma base teórica sólida, a pesquisa bibliográfica visa minimizar a duplicação de esforços através do levantamento de ideias anteriormente expressas (Marconi & Lakatos 2003).

Outras contribuições de uma ampla revisão são listadas em Echer (2001), sendo estas:

o auxílio às decisões do estudo, a provocação de dúvidas, a reorientação da hipótese de trabalho ou mesmo o enriquecimento da pesquisa por meio de novas metodologias.

Echer (2001) também esclarece que esse levantamento começa quando o tema ainda não está bem definido. À medida que o pesquisador avança na revisão, ele se familiariza com os textos, aprende a ser seletivo e passa a simplificá-los, a criticá-los e a confrontá-los com as possibilidades e as limitações de seu projeto. Portanto, infere-se que a pesquisa bibliográfica permeia todas as etapas de um trabalho científico.

A principal vantagem de um levantamento bibliográfico consiste na ampla cobertura de uma gama de fenômenos que um pesquisador poderia abranger diretamente. Em contrapartida, algumas fontes secundárias podem incluir dados coletados ou processados equivocadamente. Pesquisas fundamentadas nessas fontes tenderão a reproduzir ou mesmo ampliar esses equívocos e, assim, cabe ao pesquisador ser criterioso quanto às informações que coleta (Gil 2002).

As referências teóricas, após análises ou revisões por pares, são publicadas em meios escritos e/ou eletrônicos tais quais livros, artigos científicos e páginas de *web sites*. A atual disponibilidade de bancos de dados e a abundância de artigos científicos desafiam o pesquisador a adotar outro critério em seu projeto: escolher adequadamente os trabalhos que fundamentam sua argumentação (Fonseca 2002, Treinta *et al.* 2014).

Nesse sentido, a bibliometria é uma ferramenta que auxilia o pesquisador a identificar, entre inúmeras possibilidades, os trabalhos principais do tema a ser discutido, assim como também as fronteiras do conhecimento que surgem a partir dos achados científicos (Treinta *et al.* 2014).

3.2 BIBLIOMETRIA

3.2.1 Histórico do termo e conceitos

Em 1917, Cole e Eales introduzem o conceito de “bibliografia estatística” ao publicarem um estudo quantitativo da história da disciplina de anatomia comparada. Porém, este termo foi usado pela primeira vez somente em 1922, quando E. Wyndham Hulme ministrou duas palestras na Universidade de Cambridge, as quais, mais tarde, foram publicadas em formato de livro. Hulme define a bibliografia estatística como a iluminação dos processos científicos e tecnológicos por meio da contagem de documentos (Pritchard 1969, Costa *et al.* 2012).

Para Pritchard (1969) este termo é insatisfatório, pois além de pouco descritivo, pode

ser confundido com a estatística em si ou com a pesquisa bibliográfica sobre estatística. Dessa forma, sugere e define o nome de bibliometria à “aplicação de métodos matemáticos e estatísticos em livros e em outros meios de comunicação”.

Com este questionamento, Pritchard popularizou o uso da palavra “bibliometria”. Contudo, Vanti (2002) relata que quem o empregou pela primeira vez foi Paul Otlet, em 1934, em sua obra *Traité de Documentation*.

Inicialmente, a bibliometria era empregada na medição estatística de monografias em bibliotecas, mas passou a incluir outras documentações como periódicos e artigos científicos. Atualmente, a comunidade acadêmica e científica usa essa ferramenta para analisar e avaliar sua produção como, por exemplo, por meio de estudos de citações (Costa *et al.* 2012).

Portanto, uma definição melhor para o atual uso dessa ferramenta foi feita por Tague-Sutcliffe (1992): a bibliometria é um estudo dos aspectos quantitativos da produção, da disseminação e do uso de informações registradas e que, por modelos matemáticos e medidas, torna possível fazer previsões e tomar decisões.

No Brasil, houve uma profusão de estudos bibliométricos a partir da década de 1970, em especial com os trabalhos realizados no Instituto Brasileiro de Bibliografia e Documentação, o IBBD. Neste período, publicaram-se estudos bibliométricos da literatura científica de campos, como a química e a geologia; de objetos específicos de uma área, como a doença de Chagas; de produtividade de autores e de aspectos específicos da bibliometria, como a otimização de coleções (Araújo 2006).

Hoje, este órgão é denominado Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia – IBICT – e está vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, MCTI. O Instituto atua na área da ciência da informação e em outros campos afins como comunicação e divulgação científicas, acesso livre à informação científica e tecnológica, transferência de tecnologias da informação e inclusão informacional e inovação social (IBICT 2022).

Nota-se que a história do uso da bibliometria e sua definição se confundem, pois esta ferramenta está em constante aprimoramento à medida que o interesse neste método aumenta. Exemplos desse interesse se refletem no surgimento de subcampos mais atuais da bibliometria como a informetria, a cientometria e a webometria (Vanti 2002, Araújo 2006).

A informetria consiste no estudo quantitativo da informação sob qualquer forma e oriunda de qualquer grupo social. De outro modo, a cientometria é uma parte da sociologia da ciência que visa caracterizar quantitativamente a atividade científica em termos de disciplina ou de atividade econômica. Com o avanço da computação, surgiu a webometria, uma

aplicação dos métodos informétricos à *World Wide Web* (Tague-Sutcliffe 1992, Vanti 2002).

Contudo, a consequência mais imediata à expansão da bibliometria se refletiu ainda no século XX, com o surgimento de leis que regem a análise dos dados bibliográficos coletados. São três leis: a de Lotka, relacionada à produtividade de autores; a de Zipf, relacionada à frequência de palavras e a de Bradford, relacionada à produtividade dos periódicos.

3.2.2 Leis clássicas da bibliometria: Lotka, Bradford e Zipf

As leis bibliométricas surgiram da necessidade de contribuir com a política científica através da definição dos principais núcleos de periódicos, autores ou subáreas do conhecimento.

Em um contexto de crescente profusão de informação científica e tecnológica somada a restrições orçamentárias das bibliotecas para assinaturas de coleções de periódicos, as leis de dispersão foram verdadeiros marcos do século XX e que refletem nas análises feitas até hoje em dia. Estas leis baseiam as metrias de informação e de comunicação e são fundamentais para o seu entendimento (Mugnaini 2013, Machado *et al.* 2021).

3.2.2.1 Lei de Lotka

Esta lei surgiu a partir de um estudo proposto por Alfred J. Lotka em 1926 sobre a produtividade de cientistas ao contabilizar os de autores presentes no Chemical Abstracts entre os anos 1909 e 1916. Este foi o primeiro modelo de distribuição de frequência de tamanho de itens, aqui ilustrados pelos artigos de Química, sobre fontes — neste caso, autores (Tague-Sutcliffe 1992, Araújo 2006).

A Lei de Lotka estabelece que grande parte da literatura científica é produzida por poucos autores muito profícuos cujo número é inversamente proporcional à quantidade de autores com poucas publicações (Silva *et al.* 2012, Mugnaini 2013).

Esse modelo, conhecido como Lei dos Quadrados Inversos, está descrito na Equação (1) a seguir (Lotka 1926):

$$x^n \cdot y = C \quad (1)$$

Onde:

“y” é a frequência de autores publicando um número “x” de trabalhos;

“n” e “C” são valores constantes para cada campo científico

Com base nessa lei e de modo a aperfeiçoá-la, Price formulou sua Lei do Elitismo, em que a raiz quadrada do número total de autores representa a elite de uma área científica, sendo que a metade do total da produção é tido como critério para avaliar a elite como produtiva ou não (Araújo 2006).

3.2.2.2 Lei de Bradford

Em 1934, Samuel C. Bradford formulou sua Lei de Dispersão a partir de uma série de estudos que objetivavam identificar qual a extensão alcançada por assuntos específicos em periódicos voltados a outros tópicos científicos. Assim, Bradford avaliou a distribuição dos artigos por meio de variáveis de proximidade ou de afastamento (Araújo 2006).

A partir de uma distribuição decrescente, em termos de produtividade, de artigos sobre um dado assunto, nota-se que há um núcleo de periódicos mais voltados ao tema e outros grupos ou zonas com o mesmo número de artigos que o núcleo. O número “n” de periódicos no núcleo e nas zonas sucessivas varia na proporção geométrica de 1: n: n²: n³... (Tague Stuccliffe 1992, Araújo 2006)

Assim, a Lei de Bradford sugere que à medida que novos assuntos surgem, estes são filtrados por periódicos relacionados e, conseqüentemente, esses mesmos periódicos atraem mais artigos enquanto uma determinada área se desenvolve (Silva *et al.* 2012).

No Brasil, entre 1972 e 1983, a Lei de Bradford foi a técnica bibliométrica mais usada nos trabalhos produzidos nesse período. Dentre artigos e teses, 50% das publicações analisadas empregaram essa técnica a fim, principalmente, de definir os principais periódicos das mais diversas áreas do conhecimento (Mugnaini 2013).

3.2.2.3 Lei de Zipf

A terceira lei clássica da bibliometria foi formulada por George K. Zipf, em 1949, e diz respeito à relação e à ordem de série das palavras em um texto suficientemente grande (Silva *et al.* 2012).

Zipf propõe que, ao listar em ordem decrescente de frequência as palavras de um texto, a posição da palavra na lista multiplicada pela frequência correspondente é igual a uma constante (Araújo 2006).

A equação proposta por Zipf é demonstrada em (2):

$$r \cdot f = k \quad (2)$$

Onde:

“r” é a posição da palavra;

“f” é a frequência de uso correspondente à palavra

“k” é a constante obtida do produto entre “r” e “f”.

Portanto, esta Lei sugere que há uma regularidade na seleção e no uso de palavras, de forma que um pequeno número destas é empregado mais frequentemente. Assim, há um princípio de menor esforço: essa economia se relaciona a não dispersão das palavras e, portanto, os vocábulos mais usados indicam o assunto do texto em análise (Araújo 2006).

3.2.3 Indicadores bibliométricos

A bibliometria, por ser um método de análise, consiste na quebra de um fenômeno em partes menores. Assim, quando os dados de uma pesquisa bibliográfica sistemática são coletados, o tratamento bibliométrico aplicado a estes é feito por sua decomposição em componentes fundamentais. Portanto, indicadores bibliométricos são unidades de medida para tratamento de informações coletadas sistematicamente (De Medeiros *et al.* 2015).

Beira *et al.* 2020 definem quatro grupos de indicadores bibliométricos, a saber:

- Indicadores de qualidade científica: são uma medida do reconhecimento do conteúdo das publicações feito por pares avaliadores. Esta é uma prática antiga, que remonta às primeiras sociedades científicas do século XVII;
- Indicadores de atividade científica: consistem na quantificação de trabalhos publicados, produtividade dos autores, cooperação de autoria, etc. Diferentes modos de medir esses indicadores são possíveis, uma vez que cada país possui suas próprias políticas de informação científica;
- Indicadores de impacto científico: podem ser indicadores de impacto de trabalho (número de citações) ou fontes (influência das revistas, seu fator de impacto e índice de citação direta). Essas conexões entre as publicações permitem estimar sua importância, uma vez que as referências são lidas como uma única entidade;

- Indicadores de associações temática: abarcam a análise de citações simultâneas por um mesmo estudo e a análise de referências bibliográficas comuns. São um modo de mensurar como os autores, as palavras e as referências se relacionam em uma dada base intelectual.

No quadro 1 estão exemplificados alguns dos principais indicadores bibliométricos empregados.

Quadro 1 – Principais indicadores bibliométricos

Indicador	Descrição
Fator de impacto	Avalia o impacto de revistas, que determina a frequência com que um artigo é citado.
Índice H	Quantifica a produtividade e o impacto dos pesquisadores com base em seus artigos mais citados
Eigenfactor TM Metrics	Medem o prestígio de revistas que usam o Eigenfactor TM score (EF), relacionado ao grau de importância de uma revista, e o Article Influence TM score (AI), relacionado à influência de um artigo publicado em uma dada revista.
SCImago Journal Rank (SJR) indicator	Indica o prestígio de um periódico a partir de indicadores bibliométricos de artigos que o citam
Source-Normalized Impact per Paper (SNIP)	Avalia o impacto de um artigo com base nas peculiaridades da área de estudo, a frequência de citações, a velocidade de amadurecimento do impacto de um artigo, etc.
Impact per Publication (IPP)	Mede o número médio de citações de uma publicação na revista científica.

Fonte: Costa *et al.* (2011), De Medeiros *et al.* (2015)

Em 1960, Eugene Garfield fundou o Institute for Scientific Information (ISI), o qual produziu índices únicos que englobavam as referências citadas pelos artigos. Com o desenvolvimento da computação, essas ferramentas passaram a ter contornos algorítmicos (Pellegrino Jr. 2011).

Este novo contexto contribuiu para o surgimento de bases de dados de referências e citações, como a Web of Science, e de sistemas de visualização desses mesmos dados em redes de padrões temporais, como o CiteSpace (Chen 2004, Clarivate 2022).

Assim, estas ferramentas, juntas, auxiliam seus usuários a descobrir novas relações entre essas informações, bem como estabelecem uma nova compreensão do seu objeto de estudo.

3.3 FERRAMENTAS BIBLIOMÉTRICAS: WEB OF SCIENCE E CITESPACE

O presente trabalho emprega o *software* gratuito CiteSpace para analisar quantitativamente a dinâmica dos estudos sobre a técnica analítica de espectrometria por fluorescência de raios-X com base na produção científica desse domínio ao longo de um recorte temporal (artigos publicados entre 01/01/2001 e 31/12/2021). Os dados de entrada provêm da plataforma Web of Science, amplamente reconhecida pela comunidade acadêmica.

O principal tipo de análise feita por esse *software* é a análise de cocitação, que assume como pressuposto a existência de uma relação direta entre trabalhos citados juntos e conteúdos em comum. Assim, busca-se conhecer quais trabalhos são citados juntos, quais as principais organizações envolvidas em um determinado domínio e qual é o grupo de autores citado de forma sistemática por um dado conjunto de trabalhos (Pereira 2021).

3.3.1 Web of Science (WoS)

Consiste em uma plataforma multidisciplinar de dados de publicação e citação que abrange quase 1,7 bilhão de referências citadas de mais de 155 milhões de registros, com uma cobertura acima de 34.000 periódicos (Clarivate 2022).

A Web of Science surgiu do Institute for Scientific Information (ISI), fundado por Eugene Garfield, e era uma divisão de Propriedade Intelectual e de Ciência da Thomson Reuters, que se tornou uma companhia independente chamada Clarivate.

A plataforma é composta pelos bancos de dados de citações: Social Sciences Citation Index (SSCI), Science Citation Index Expanded (SCI Expanded), Conference Proceedings Citation Index Science (CPCI-S), Arts and Humanities Citation Index (A&HCI) e Conference Proceedings Citation Index-Social Sciences and Humanities (CPCI-SSH). A WoS também dispõe de dois bancos de dados químicos, o Index Chemicus (IC) e o Current Chemical Reactions (CCR-Expanded). Por ser o repositório bibliográfico mais antigo, é possível encontrar nele dados que remontam ao ano de 1900 (Chadegani *et al.* 2013).

Em termos de interface, essa base oferece um sistema de identificação de áreas de pesquisa, o que permite ao usuário filtrar estudos contidos em ramos específicos do conhecimento, e dispõe de ferramentas para o tratamento de dados quando há uma alta quantidade de resultados retornados.

Para além desses recursos, a WoS é uma plataforma composta por artigos de alta relevância acadêmica, oriundos de periódicos de grande visibilidade na comunidade científica (Suela *et al.* 2021).

3.3.2 CiteSpace

CiteSpace é um *software* Java gratuito utilizado para visualização e análise de tendências emergentes na literatura científica.

O programa permite a decomposição das redes de cocitação com base em recortes de tempo, o que Chen (2004) identifica como o diferencial dessa abordagem ao denominá-lo como estratégia “dividir para conquistar”. O estudo de Yang *et al.* (2017) reforça o trunfo dessa abordagem e constata que o CiteSpace também pode ser empregado para análise de *big data* devido ao seu poderoso processamento de dados e às suas funções de visualização.

Por meio da disposição consecutiva desses recortes é possível identificar pontos críticos de evolução da rede maior ao longo do tempo, sendo esses pontos visualmente representados como “nós”. Por vezes, esses nós podem representar pontos de virada intelectuais (Chen *et al.* 2010).

Dessa forma, para a visualização do domínio científico no software, Chen (2006) trabalha com duas definições importantes: frentes de pesquisa e base intelectual.

As frentes de pesquisa são grupos emergentes e momentâneos de conceitos, além das questões de pesquisa que os envolvem. Uma adaptação do algoritmo *burst detection* (detecção de explosão) de Kleinberg, originalmente empregado para identificar palavras isoladas, é usada para detectar aumentos acentuados de interesse em uma especialidade.

Por outro lado, bases intelectuais são rastros de citações e cocitações da frente de pesquisa na literatura científica, sendo essas bases compostas por redes de publicações citadas na elaboração dos conceitos dessas mesmas frentes.

Uma propriedade de grafos, *betweenness centrality* (centralidade de intermediação) de Freeman, é usada para identificar potenciais pontos de mudança de paradigma científico ao longo do tempo. Essa métrica indica a porcentagem do número de caminhos mais curtos em uma rede à qual um determinado nó pertence, de modo que, quanto maior a porcentagem calculada, maior a probabilidade de encontrar esses nós conectando diferentes *clusters*.

Com base nesses princípios, é possível compreender a dinâmica de uma dada especialidade pela identificação de tendências científicas emergentes e de mudanças de paradigma (Chen 2006).

Além de abarcar essas propriedades, Chen *et al.* (2010) relatam que o CiteSpace decompõe as redes de cocitação em clusters para a análise da mutualidade entre seus membros e quem os cita. Essa análise é dividida em três partes: análise comparativa de cocitação de autores (*Author Cocitation Analysis*, ACA); ACA progressiva de uma série

temporal de redes de cocitação; análise progressiva de cocitação de documentos (*Document Cocitation Analysis*, DCA).

Esse método fornece duas métricas, a saber modularidade e silhueta, que fornecem subsídios para a avaliação da qualidade dos clusters. A integração dessas técnicas permite uma validação cruzada de uma base intelectual e de uma frente de pesquisa inspirada nesta, a fim de avaliá-las e compará-las, além de promover a auditação das redes de cocitação (Chen *et al.* 2010).

3.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR COMPRIMENTO DE ONDA DISPERSIVO (WDXRF)

No ano de 1895, enquanto trabalhava com um tubo de Crookes, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen descreveu pela primeira vez os raios-X. Desde esta descoberta, inúmeras aplicações envolvendo essas radiações foram desenvolvidas, especialmente para a análise química de diversos materiais (Castanho 2017).

Os primeiros espectrômetros de fluorescência de raios-X comerciais surgiram na década de 1950 e, atualmente, dividem-se em duas configurações: espectrômetros de fluorescência de raios-X por dispersão de energia – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, EDXRF – e por dispersão de comprimento de onda – *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF (Ratti 1997).

Os instrumentos WDXRF podem ser do tipo sequencial/monocanal, composto por um único sistema de detecção que analisa um elemento por vez, ou simultâneo/multicanal, formado por vários canais presentes no sistema (Castanho 2017).

3.4.1 Fundamentos da técnica analítica

As radiações-X ou os raios-X podem ser definidos, de acordo com a propriedade onda-partícula, tanto como ondas eletromagnéticas e seus comprimentos de onda associados na faixa de 0,01 a 10 nm quanto como feixes de fótons e suas energias associadas que compreendem a faixa entre 0,125 a 125 keV. A relação entre essas definições é dada pela Equação (3) a seguir (Brouwer 2013):

$$E \cdot \lambda = h \cdot c \quad (3)$$

Onde:

“E” é energia da radiação-X (keV);

“ λ ” é o comprimento de onda da radiação-X (nm);

“h” é a constante de Planck ($6,582 \cdot 10^{-16}$ eV.s)

“c” é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \cdot 10^8$ m/s).

Essas radiações podem surgir ou pelo desaceleramento de elétrons no campo mais externo ao núcleo atômico ou por mudanças no estado de ligação dos elétrons na camada eletrônica de um átomo (Beckhoff *et al.* 2006).

Devido à sua natureza dual, os raios-X podem apresentar as seguintes propriedades ao interagirem com a matéria: absorção fotoelétrica, espalhamento incoerente, ionização de gases e produção de cintilações quando é avaliado seu comportamento corpuscular; velocidade, reflexão, refração, difração, polarização e espalhamento coerente são comportamentos de onda (Bertin 1975).

H.G.J. Moseley, com base nessas propriedades, descobriu uma relação inversamente proporcional entre o comprimento de onda dos raios-X característicos de um elemento químico e o seu número atômico. Assim, em 1913, o físico inglês estabeleceu as bases teóricas para as análises qualitativa e quantitativa da matéria com raios-X segundo a Equação (4) (Bichinho 2003, Castanho 2017):

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k \cdot (Z - \sigma) \quad (4)$$

Onde:

“ ν ” é a frequência da radiação (Hz);

“c” é a velocidade da luz (m/s);

“ λ ” é o comprimento de onda;

“k” é uma constante para a série espectral;

“Z” é o número atômico;

“ σ ” é uma constante associada ao feixe de radiação primária.

A interação entre a radiação-X e a matéria é complexa, pois resulta da junção de diferentes fenômenos físicos que ocorrem simultaneamente. No entanto, a fluorescência de raios-X, o espalhamento de Rayleigh e o espalhamento de Compton são processos fundamentais quando se trata da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Portanto, estes fenômenos serão discutidos adiante.

3.4.1.1 Fluorescência de raios-X

Durante a irradiação da matéria por feixes de raios-X, uma parte preponderante destes é absorvida pelo meio em questão. A absorção aumenta à medida que os números atômicos dos componentes da matéria aumentam.

Quando a energia do fóton incidente é transferida em sua totalidade para um elétron que compõe o átomo absorvedor, o fóton incidente desaparece, provocando a ejeção do elétron de sua camada eletrônica de origem, conferindo-lhe a denominação fotoelétron, conforme a Equação (5) ilustra abaixo (Jenkins 1999, Bichinho 2003).

$$E_{fe} = E - E_b \quad (5)$$

Onde:

“ E_{fe} ” é a energia do fotoelétron;

“ E ” é a energia do fóton incidente;

“ E_b ” é a energia de ligação do elétron na sua camada eletrônica de origem.

Depreende-se da equação acima que a energia do fóton incidente deve superar a energia de ligação do elétron na sua camada eletrônica de origem para que o fenômeno ocorra. Assim, o fotoelétron é ejetado com uma energia cinética igual a E_{fe} (Bichinho 2003).

Com essa ejeção, uma vacância é criada na camada eletrônica de origem do elétron – seja ela K, L, M, etc – deixando o átomo em um estado instável, excitado e de maior energia. Para que o átomo retorne ao seu estado fundamental, os elétrons de níveis mais externos e de maior energia preenchem espontaneamente as lacunas dos orbitais de níveis mais internos.

Esse fenômeno ocorre em cadeia, pois, à medida que esses níveis internos são preenchidos, as camadas mais externas geram vacâncias. Cada transição dessa natureza caracteriza uma perda de energia na forma de fótons de raios-X, o que corresponde, no espectro, a uma linha, como pode ser visto na figura 1.

A resultante desse processo é a geração simultânea de diferentes séries de espectros de raios-X para o elemento em questão, sendo que cada átomo tem níveis específicos de energia e, conseqüentemente, emissões de radiações características (Bertin 1975).

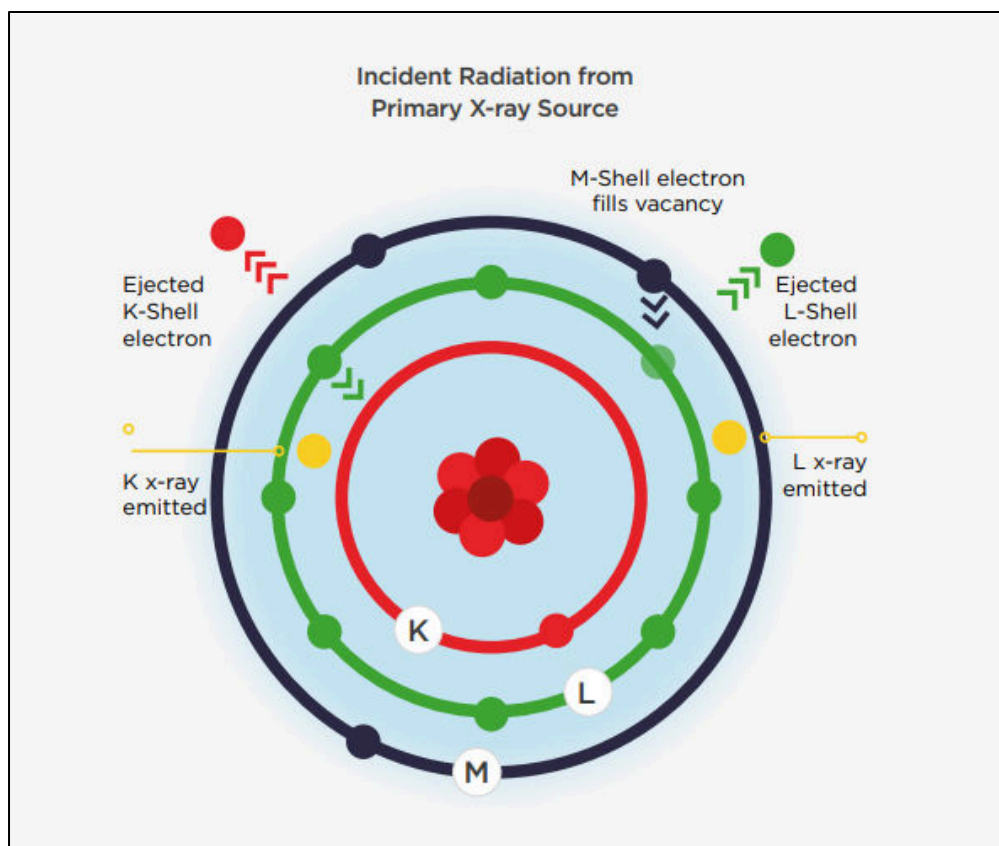


Figura 1 – Fenômeno de fluorescência de raios-X. Fonte: Química Brasileira (2022).

Contudo, devido a restrições impostas pela Mecânica Quântica, algumas transições eletrônicas são mais prováveis que outras. Por exemplo: nas séries K, há uma probabilidade menor de transferência de elétrons oriundos da camada N, principalmente para elementos de menor número atômico, pois estes possuem uma quantidade insuficiente de elétrons (Müller 1972).

Há dois tipos de notações para representar as linhas espectrais oriundas dessas transições: uma mais antiga, Siegbahn, e uma mais recente, a da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). As principais linhas e suas transições são representadas pela figura 2.

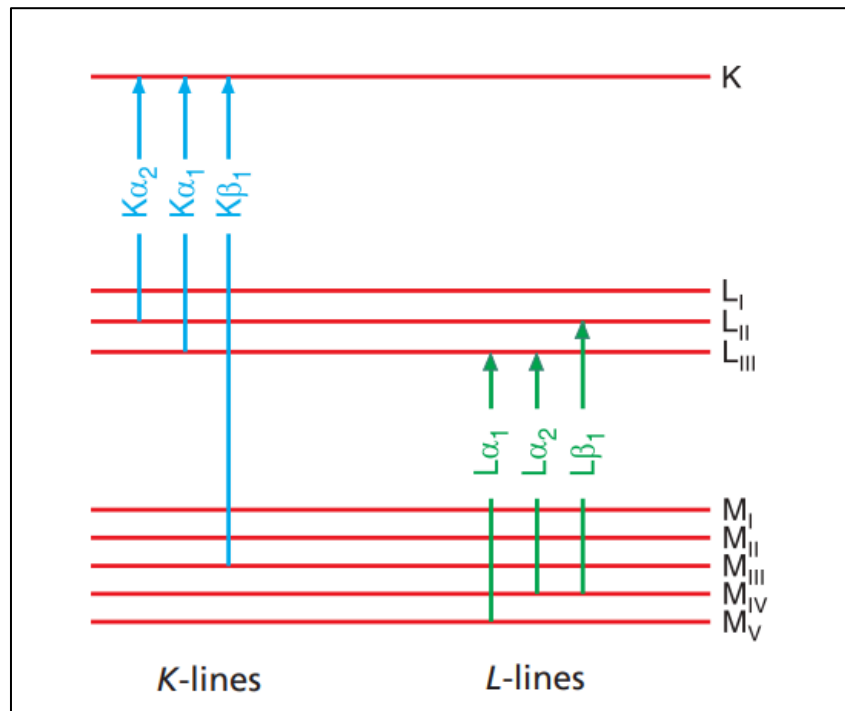


Figura 2 – Principais linhas e suas transições eletrônicas. Fonte: Brouwer (2013).

Na notação de Siegbahn, representa-se a camada com vacância (K, L, M, etc) seguida por uma letra grega (α, β, γ , etc), que indica a probabilidade de ocorrência da transição e a energia relativa da linha, e um número correspondente às transições entre as subcamadas.

Como visto na figura anterior, a notação IUPAC correspondente é composta pela camada da vacância seguida pela subcamada de origem do elétron de transição, explicitando os níveis eletrônicos envolvidos (Brouwer 2013, Castanho 2017). Assim, a linha espectral Siegbahn $K\alpha_1$ corresponde à notação IUPAC K-L_{III}.

Ressalta-se, porém, que apenas uma fração das transições eletrônicas ocorridas em um átomo resultam em emissão de raios-X. Assim, o número de fótons produzidos sempre é menor que o esperado. Denomina-se rendimento de fluorescência a relação entre a quantidade de fótons emitidos e as vacâncias formadas pelo efeito fotoelétrico (Jenkins 1999).

A figura 3 ilustra que rendimento depende do número atômico do elemento e das linhas espectrais avaliadas, o que explica a dificuldade de a técnica mensurar elementos leves (Brouwer 2013, Castanho 2017).

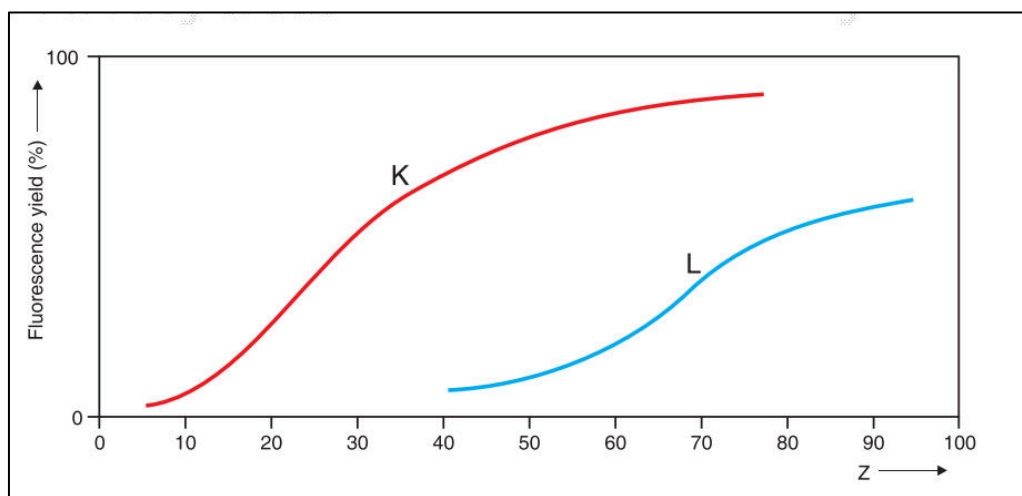


Figura 3 – Rendimentos de fluorescência para linhas K e L. Fonte: Brouwer (2013)

De acordo com Van Grieken & Markowicz (2002), o rendimento para camadas atômicas acima de K torna-se um fator mais complexo por duas questões: por terem mais de uma subcamada, o rendimento depende de como as camadas são ionizadas; por outro lado, podem ocorrer transições Coster-Kronig, um outro tipo de transição não radiativa entre subcamadas de mesmo número quântico principal.

Um outro tipo de transição eletrônica que pode ocorrer concomitantemente à fluorescência de raios-X é o efeito Auger, no qual um átomo retorna ao seu estado fundamental pela ejeção de um elétron ligado de modo mais fraco. Quanto menor o Z, menor a diferença entre os estados de energia correspondentes e, por consequência, maior a probabilidade de ejeção de elétrons Auger (Van Grieken & Markowicz 2002).

Durante o efeito Auger, duas ou mais vacâncias podem ser geradas em camadas de níveis superiores, processo este denominado autoionização. Como consequência, todos os níveis de energia do átomo são perturbados, provocando uma ruptura destes e novas transições equivalentes às linhas principais ocorrem.

Essas linhas adicionais, chamadas linhas satélites ou não-diagramadas, são mais fracas e raramente afetam a análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (Jenkins 1999, Van Grieken & Markowicz 2002, Willis 2011)

3.4.1.2 Espalhamento incoerente de Compton

Elementos de baixo número atômico, de modo geral, possuem elétrons fragilmente ligados ao átomo. Essa característica aumenta a probabilidade de que os fótons de raios-X incidentes sejam defletidos ao mesmo tempo que transferem uma parte de sua energia para

estes elétrons, ejetando-os. Este fenômeno é chamado espalhamento incoerente ou inelástico de Compton (Potts & West 2008).

A ligação elétron-átomo pode ser negligenciada desde que a quantidade de movimento transferida pelo fóton incidente exceda consideravelmente o *momentum* do elétron no estado ligado (Van Grieken & Markowicz 2002).

Segundo Beckhoff *et al.* 2006, este efeito é significativo em absorções à alta energia, considerando faixas acima de 100 keV. No espectro resultante, visualiza-se o pico de Compton como um pico de perfil mais largo e deslocado para a região de baixa energia.

A intensidade da onda espalhada é dada pela soma das amplitudes da radiação coerentemente desviada por cada um dos elétrons ligados ao átomo. Além disso, a interferência entre as ondas defletidas se apresenta de modo construtivo quando a mudança de fase das mesmas, ao longo do diâmetro do átomo, é menor que a metade de seu comprimento de onda (Van Grieken & Markowicz 2002).

Em relação ao efeito Compton, a probabilidade de ocorrência da dispersão de Rayleigh é mais alta em faixas de absorção a baixas energias, entre 20 a 50 keV, a depender do Z. Nos espectros formados, o pico Rayleigh fica situado no exato comprimento de onda característico da radiação incidente, que provém de um tubo de geração de raios-X (Beckhoff *et al.* 2006).

3.4.2 Geometria de um espectrômetro WDXRF

A figura 4 ilustra os principais componentes de um espectrômetro WDXRF.

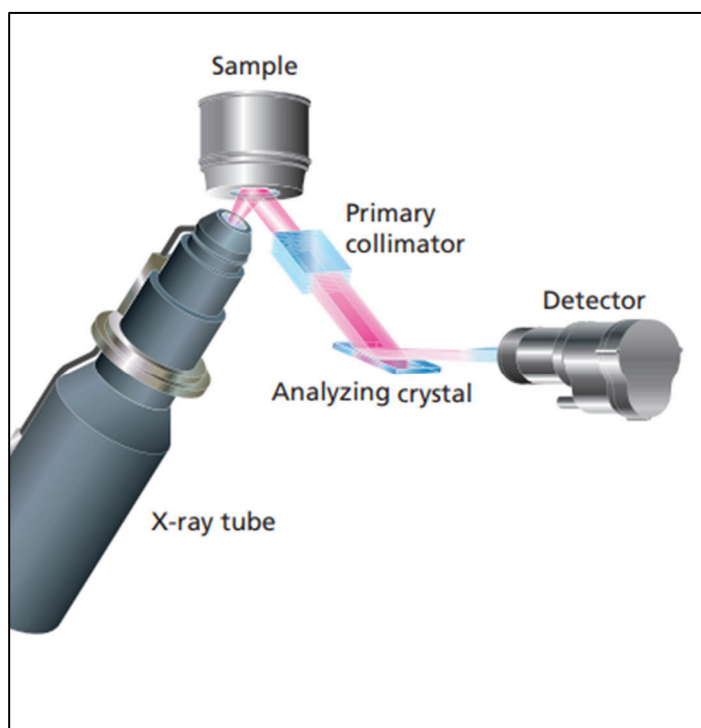


Figura 4 – Configuração de um WDXRF. Fonte: Brouwer (2013)

O conceito básico dessa instrumentação consiste em uma fonte de radiação, uma amostra e um sistema de detecção. A fonte irradia a amostra apresentada e o sistema de detecção qualifica e quantifica as radiações características dos analitos que a compõem. Nas próximas subseções estes três caminhos ópticos fundamentais serão detalhados.

3.4.2.1 Fonte de radiação: tubos de raios-X

Tubos de raios-X são a principal fonte de produção da radiação primária que entrará em contato com a amostra em um WDXRF. Seu princípio básico se constitui no aquecimento de um fio do catodo por uma corrente elétrica, causando a ejeção de elétrons desse filamento. Essas partículas são aceleradas em direção ao anodo (alvo) por uma dada tensão elétrica (Bouwer 2013).

Ao atingir o anodo, os elétrons incidentes são desacelerados e há a emissão de raios-X por espalhamento elástico, inelástico ou mesmo por retroespalhamento dessas partículas na direção oposta.

O espalhamento elástico é a principal forma de perda de energia dos elétrons, ocasionando a produção de raios-X de energia e intensidade uniformes. Contudo, uma fração desses elétrons é desacelerada de forma inelástica, originando radiações *bremsstrahlung* - ou do alemão “radiação de freamento” - compostas por um espectro de energias com suas próprias intensidades, constituindo uma banda contínua ou um *continuum* (Beckhoff *et al.* 2006, Brouwer 2013).

Paralelamente, uma parte do feixe de elétrons acelerados, ao colidirem com o material do anodo, provoca a ionização de seus átomos constituintes: após a remoção de um elétron de seu orbital, outro elétron preenche esta vacância e provoca a emissão raios-X característicos do alvo. Os alvos do tubo são comumente de Rh, mas podem ser de Mo, Au, W, Cu, Cr ou Sc (Beckhoff *et al.* 2006, Willis *et al.* 2011).

A radiação resultante no tubo sai por uma janela. A depender da configuração do tubo, eles podem ser de janela lateral ou de janela frontal (Van Grieken & Markowicz 2002, Willis *et al.* 2011):

- Tubos de janela frontal: são tipicamente constituídos por um catodo circular e um circuito de resfriamento do anodo, o qual é alimentado por água deionizada a fim de minimizar a condutividade e garantir a segurança durante a operação do instrumento. A maior desvantagem dessa geometria é que a saída dos raios-X do tubo não é homogênea, o que compromete a reprodutibilidade dos resultados.

Espectrômetros WDXRF com esse tipo de tubo trabalham com uma tensão de 60 a 70 kV, dependendo do fornecedor.

- Tubos de janela lateral: são caracterizados por uma distância maior entre catodo e anodo, além de possuírem um anodo aterrado e um único circuito de resfriamento exclusivo para o anodo, alimentado por água que não precisa ser previamente deionizada. Seu arranjo geométrico permite operações com tensão elétrica de 60 kV ou até mesmo 100 kV, além de permitir uma saída de feixes de elétrons paralelos e colimados.

3.4.2.2 Apresentação da amostra e sistema de dispersão: filtros, *spinner* e máscara

Filtros são dispositivos capazes de absorver as linhas características oriundas do tubo de raios-X, separando-as, assim, do espectro emitido pela amostra irradiada. Como consequência, há uma minimização do *background*, otimizando a razão sinal/ruído, o que reduz os limites de detecção da análise. Para elementos traços, há uma melhora considerável da estatística de contagem.

Os filtros são localizados entre o tubo de raios-X e a amostra e podem ser de alumínio ou latão, variando em espessura na faixa entre 100-1000 μm (Willis *et al.* 2011).

Spinners são dispositivos que rotacionam a amostra durante a análise a fim de minimizar os efeitos de sua não-homogeneidade. Por vezes, essas amostras apresentam também riscos em suas superfícies, o que pode comprometer as medidas. A rotação por *spinners* também ajuda a reduzir esses efeitos (Brouwer 2013)

Por fim, as máscaras, localizadas entre a amostra e o detector, evitam que a radiação emitida pelo copo da amostra chegue ao detector. Experimentos com esses dispositivos demonstram que valores de eficiência constantes são obtidos para elementos como Ca, Ti, V e Zr em teores na margem de $\pm 5\%$ (Potts & West 2008, Brouwer 2013).

3.4.2.3 Sistema de detecção: colimadores, cristais e goniômetro, detector

Colimadores são um conjunto de lâminas finas que têm como objetivo tornar paralelo o feixe de fluorescência emitido pela amostra e direcioná-lo para os diferentes ângulos do cristal analisador em rotação. Quanto mais fino e comprido o colimador, menor será a

divergência da radiação e melhor será a resolução espectral. No entanto, estes fatores reduzem a intensidade dos raios-X secundários, o que pode comprometer a análise de sinais mais fracos (Müller 1972).

Por sua vez, os cristais analisadores são pilhas de camadas finas, sendo todas de mesma espessura. Sua finalidade consiste em difratar os raios-X direcionados pelo colimador a fim de separar os comprimentos de onda característicos de cada componente da amostra. Esse fenômeno ocorre segundo a Lei de Bragg descrita pela Equação (6) a seguir (Bertin 1975, Brouwer 2013).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

Onde:

“n” é a ordem de difração, que consiste em um número inteiro (1,2,3...);

“λ” é o comprimento de onda difratado (nm);

“d” é a distância entre os planos do cristal;

“θ” é o ângulo de espalhamento.

Conforme Bichinho (2003) discute, esta lei ilustra que, para a superfície de um mesmo cristal, radiações compostas por distintos comprimentos de onda são difratadas em ângulos de espalhamento correspondentes a cada “λ”. Dessa forma, ao considerar a distância interplanar “d” como uma variável constante, depreende-se que cada valor de comprimento de onda resulta de um dado ângulo de espalhamento “θ”.

Os cristais são feitos de materiais de alta pureza, cujas eventuais fluorescências emitidas devido à sua composição química não interferem nas medidas. Podem ser diferenciados pela sua lapidação, o que pode ser feito em diferentes planos conforme a orientação destes. As orientações dos planos cristalinos são identificadas pelos índices (h,k,l) de Miller (Castanho 2017).

Alguns dos principais cristais usados em espectrômetros WDXRF são: fluoreto de lítio (LiF), germânio (Ge), antimoneto de índio (InSb) e pentaeritritol (PET) (Willis *et al.* 2011).

O goniômetro é uma peça de grande importância para a obtenção dos dados, pois além de rotacionar o cristal analisador e aplicar as velocidades de varredura, também relaciona a posição angular do cristal às radiações captadas pelo detector. Em suma, o goniômetro mantém a relação $\theta/2\theta$ requerida entre a amostra e o conjunto cristal/detector, aspecto fundamental para aplicação da lei de Bragg (Jansens & Van Grieken 2004, Castanho 2017).

Detectores são, de modo geral, conversores de radiação fluorescente em pulsos

elétricos mensuráveis. Esses pulsos, cujas alturas são proporcionais às energias dos fótons incidentes, passam por um processo de registro nos amplificadores do dispositivo para, em seguida, serem contados por um analisador multicanal (Willis *et al.* 2011).

Brouwer (2013) aborda três propriedades importantes que caracterizam os detectores: resolução, sensibilidade e dispersão. A resolução é a capacidade de o detector distinguir diferentes níveis de energia; a sensibilidade diz respeito à eficiência da contagem dos fótons e a dispersão é definida pela capacidade de o dispositivo separar raios-X de diferentes energias.

Dependendo de como esses detectores são construídos e, consequentemente, de como os mesmos geram esses pulsos, eles podem ser de dois tipos, a saber (Jenkins 1999, Willis *et al.* 2011, Brouwer 2013):

- Detector a gás: consiste em um tubo cilíndrico com uma janela de berílio (Be) para entrada dos fótons de raios-X e um filamento de tungstênio (W) em seu eixo axial. O tubo é preenchido por uma mistura de gases conhecida como P10 — 90% argônio, gás inerte, e 10% metano, gás de resfriamento. Esse tipo de detector gera pulsos quando nuvens de elétrons, formadas pela entrada dos fótons fluorescentes, atingem o anodo de W. Os detectores a gás podem ser de dois tipos, a depender de como são projetados para compensar a perda de gás de preenchimento: os de fluxo são conectados a um cilindro de alimentação e os selados possuem uma janela de Be mais espessa. São empregados para detecção de fótons de energias mais baixas, na faixa entre 0,1 e 12 keV.
- Detector de cintilação: é um tubo fotomultiplicador composto por uma janela de berílio (Be), um cristal cintilador de iodeto de sódio (NaI) dopado com tálio (Tl) e um catodo de antimônio/césio (Sb/Cs). Quando os fótons fluorescentes passam pela janela de Be, o cristal de NaI emite lampejos de luz azul, cujos fótons atingem o catodo de Sb/Cs, produzindo uma irrupção de elétrons. Os pulsos são gerados quando esses elétrons, após serem acelerados ao longo de uma série de dínodos, atingem o anodo, ocasionando uma queda de tensão elétrica. Detectores de cintilação são empregados para detecção de altas energias, na faixa de 8 a 30 keV.

Uma interferência importante que ocorre nos detectores são os picos de escape. Esse fenômeno ocorre quando os átomos desses dispositivos emitem sua radiação característica a partir dos raios-X incidentes.

Dessa forma, os fótons são contados antes e após essa perda de energia, gerando dois picos no espectro: o principal e o de escape. Esses picos surgem da excitação ou dos gases de preenchimento ou da linha I-K α do cristal NaI(Tl), a depender do detector em uso (Willis *et al.* 2011).

3.4.3 Preparação de amostras

A figura 5 abaixo ilustra as duas principais formas de preparação de matrizes geológicas para análise por WDXRF que serão discutidas.

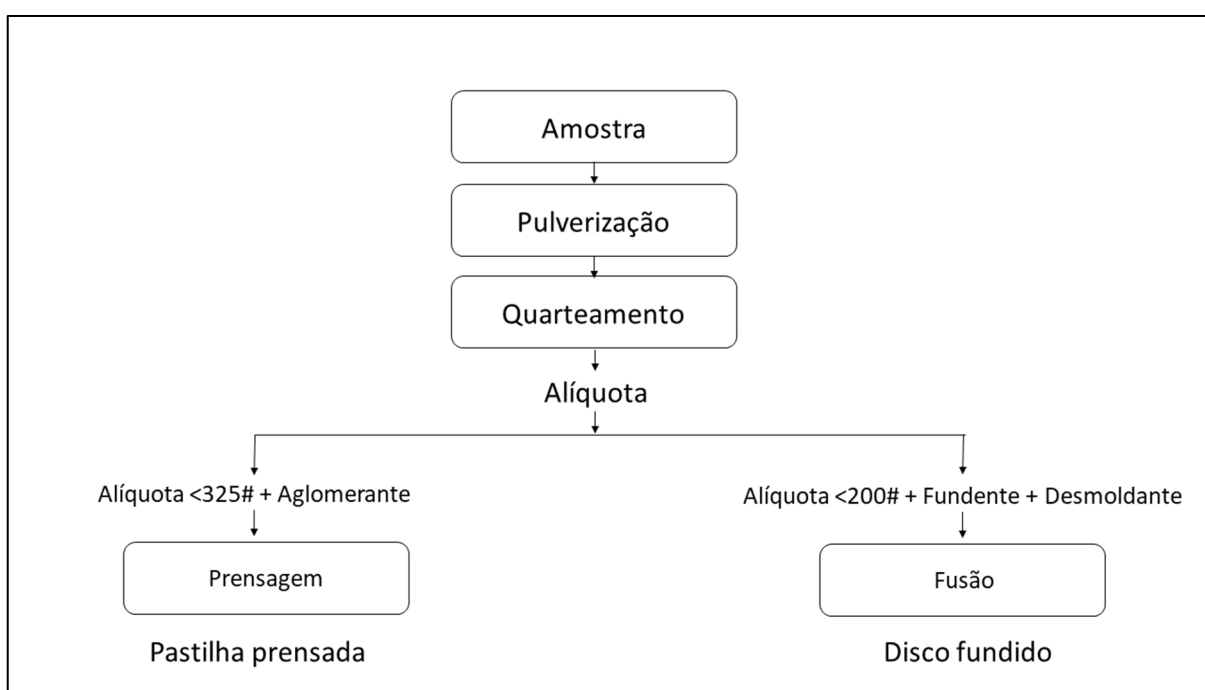


Figura 5 – Principais preparações de amostras geológicas para análise por WDXRF. Fonte: Da própria autora.

3.4.3.1 Pastilhas de pó prensado

Essa técnica consiste em uma preparação relativamente fácil e reprodutível. Em termos gerais, a formação de pastilhas requer apenas que um pó fino seja posto em um molde para, a seguir, ser prensado. Tal processo confere densidade constante, superfície lisa e durabilidade à amostra (Ichikawa & Nakamura 2016).

Ao se planejar uma preparação deste tipo, deve-se atentar a alguns aspectos, como: efeitos de tamanho de partícula e mineralógico, uso de aglomerantes para conferir uma compactação adequada, pressão exercida sobre o material e espessura da pastilha.

Análises por fluorescência de raios-X demandam grãos finos em uma faixa uniforme de tamanho, pois isto garante a homogeneidade química sem comprometer a absorção dos

analitos de interesse. Dessa forma, uma distribuição granulométrica de $D_{95} \leq 50 \mu\text{m}$ (300 mesh) é a mais adequada para minimizar o efeito de tamanho das partículas, ainda que os efeitos mineralógicos possam persistir (Willis *et al.* 2011, Marguí *et al.* 2016).

Efeitos de tamanho de partícula ocorrem quando é feita uma medição superestimada da fração mais fina da amostra. Esta é a consequência de uma moagem não uniforme da amostra e de uma profundidade analítica cerca de cinco vezes menor que o tamanho da maior partícula. Valores extremos de erros analíticos podem chegar até mais de 30% relativos quando analisando amostras de distribuições de tamanho de partícula bem diferentes, elementos leves ou de comprimento de ondas características longos (Mzyk *et al.* 2002, Willis *et al.* 2011).

Entende-se por efeito mineralógico os erros analíticos oriundos das distintas formas de absorção do feixe analítico quando um mesmo elemento maior se apresenta em minerais de diferentes composições na amostra. A única forma de eliminar este efeito é a quebra das estruturas cristalinas por meio da fusão do material (Willis *et al.* 2011).

Para a formação de pastilhas estáveis, com partículas unidas uniformemente, e prevenir que a amostra se aglomere na superfície do molde, por vezes torna-se necessário adicionar um aglomerante à mesma.

Aglomerantes são substâncias geralmente compostas por elementos leves ou materiais orgânicos, que devem ser livres de possíveis contaminantes que interfiram nas medidas e estáveis sob ar, vácuo e à irradiação de raios-X.

Recomenda-se adição de 2-10% de aglomerante à amostra, o que pode variar conforme o caso, determinando-se experimentalmente. Contudo, ressalta-se que grandes quantidades dessas substâncias aumentam o *background* do espectro e geram diluição dos analitos, o que pode comprometer a determinação de traços. Os aglomerantes mais comumente usados são: celulose, amido, lucite, uréia, ácido bórico, grafite, cloreto de potássio (KCl), entre outros, incluídos aglomerantes líquidos (Van Grieken & Markowicz 2002).

A pressão exercida sobre o material de análise é um parâmetro fundamental para juntar as partículas de pó em um único objeto firme e homogêneo. Comumente, para uma distribuição uniforme de partículas, emprega-se uma taxa de pressão por volta de 6-8 toneladas/cm². No caso de partículas que se aglomeram mais facilmente, pressões na faixa de 1-4 toneladas/cm² são suficientes para formar pastilhas.

De modo geral, este é um parâmetro que deve ser determinado empiricamente. No entanto, ressalta-se que a aplicação de pressões muito altas com frequência resultam em

pastilhas com fraturas (Beckhoff 2006, Castanho 2017).

Por fim, a espessura da amostra é um fator que influencia tanto na produção de raios-X fluorescentes quanto nos feixes espalhados pela mesma, pois apenas os átomos presentes na profundidade analítica são considerados. Quanto maior a espessura da pastilha, maior a quantidade de radiação absorvida.

Radiações produzidas nas camadas mais profundas da amostra não ultrapassam sua superfície, sendo esse fenômeno limitado tanto pelo tipo de composição da pastilha quanto pela energia da fluorescência emitida (Brouwer 2013).

3.4.3.2 Discos fundidos.

Em termos gerais, essa técnica consiste em uma fusão da amostra com um excesso de tetraborato de sódio ou de lítio que, após um resfriamento adequado, a mistura será convertida em um disco de superfície lisa e espelhada. A reação química durante a dissolução torna as fases cristalinas presentes na amostra homogêneas, transformando-as em boratos de aspecto vítreo (Beckhoff *et al.* 2007).

Os cadinhos e os moldes mais comumente usados são feitos de uma liga nobre de platina e ouro (95% Pt e 5% Au), que suportam as altas temperaturas características desse procedimento - na faixa entre 1000°C a 1150°C. Apesar de essa preparação poder ser feita manualmente em um forno mufla, há equipamentos semi-automáticos ou automáticos disponíveis comercialmente, como os aparelhos alimentados por gases, que empregam GLP ou gás propano com ou sem oxigênio (Willis *et al.* 2011).

O pré-tratamento da amostra, principalmente quando se trata de material geológico, consiste em uma etapa que afeta diretamente os valores analíticos obtidos. Para isso, a amostra deve ser de granulometria fina e sua perda ou seu ganho ao fogo devem ser determinados. O tamanho de partícula $< 70 \mu\text{m}$ garante uma dissolução completa dos grãos, evitando, assim, a quebra do disco vítreo. A perda ao fogo de materiais ricos em carbonatos e outros voláteis ou o ganho ao fogo de amostras de alto teor de óxidos reduzidos de Fe e Mn devem ser computados para compensar o processamento dos dados (Willis *et al.* 2011, Nakayama & Wagatsuma 2017).

O tipo de fundente é crucial para a solubilidade dos óxidos da amostra e, por consequência, define se o disco vítreo será formado com sucesso ou não. Nas fusões de boratos de lítio (LiBO_2 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), leva-se em conta seu índice de acidez, isto é, a razão entre átomos de oxigênio e de metais do fundente. Várias misturas desses compostos, denominadas “fluxos”, são feitas a diferentes proporções a fim de determinar um fundente ideal. Contudo,

ainda há muitas discussões nesse âmbito, principalmente quando se trata de matrizes complexas (Marguí *et al.* 2016).

Por vezes, a mistura fundida se adere às paredes dos cadinhos de Pt/Au e agentes desmoldantes são empregados para facilitar a etapa de fluidização desse material. Aditivos como NaI, LiBr, NH₄I, LiI e LiF são os mais comumente empregados, mas devem ser escolhidos com cautela, pois podem interferir na análise, seja por conter um dos analitos em sua composição, produzir efeitos de matriz ou mesmo gerar sobreposição de linhas (Gazulla *et al.* 2008).

Outro aspecto importante é a proporção entre as quantidades de amostra e de fluxo empregadas. Enquanto esse fator minimiza significativamente o efeito de intensificação das emissões de raios-X, por outro lado, uma mistura muito diluída compromete a análise de elementos leves e traços. Para a maior parte das aplicações, a proporção fluxo/amostra varia entre 2:1 e 10:1 (Van Grieken & Markowicz 2002, Nakayama & Wagatsuma 2016).

3.4.4 Análise em WDXRF

A análise por fluorescência de raios-X é amplamente empregada para a quantificação de amostras geológicas, pois é um método de alta produtividade e de simples performance. O principal trunfo dos espectrômetros dispersivos de onda consiste em sua alta resolução, ou seja, há poucas sobreposições espectrais e baixas intensidades de fundo ou baixo *background*. Dessa forma, a sensibilidade e o limite de detecção desses equipamentos são mais precisos (Castanho 2017, Chubarov *et al.* 2020).

3.4.4.1 Análise qualitativa

Esse tipo de análise consiste em separar as diferentes linhas espectrais emitidas pela amostra a partir de uma irradiação primária. Dada uma base de referência, é feita a correspondência de cada pico a um elemento associado (Castanho 2017).

Dois fatores importantes influem na determinação qualitativa: a estatística de contagem e a subtração do *background*.

O primeiro fator se refere à contagem dos fótons emitidos pela amostra. Quanto mais partículas são contabilizadas pelo detector, menores serão os ruídos de fundo; assim, os picos brutos dos diferentes elementos e suas intensidades são distinguidos com maior facilidade.

Em seguida, obtém-se a altura líquida dos picos a partir da subtração do *background*, o qual é determinado pela interpolação das intensidades medidas em posições próximas a essas linhas espectrais (Brouwer 2013).

3.4.4.2 Calibração e análise quantitativa

A calibração é uma fase muito importante do procedimento analítico, visto que estabelece a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito. O processo se fundamenta em transformar o sinal de resposta do equipamento – neste caso, a altura dos picos – em uma função da concentração conhecida do analito. Comumente são empregados padrões químicos (Skoog *et al.* 2006).

Constrói-se uma curva de calibração a partir dos dados obtidos dispostos em forma de gráfico, os quais podem ser ajustados matematicamente. O método mais usado para dados bidimensionais é o Método dos Mínimos Quadrados, que considera uma relação verdadeiramente linear entre o sinal analítico e a concentração do analito. A partir dessa relação e seus ajustes também é possível “prever” concentrações desconhecidas (Skoog *et al.* 2006).

A relação matemática que descreve as considerações do Método dos Mínimos Quadrados é denominada modelo de regressão e está representada na Equação (7).

$$y = m \cdot x + b \quad (7)$$

Onde:

“y” é a resposta medida;

“m” é a inclinação da linha;

“x” é a concentração analítica;

“b” é o intercepto.

Para a calibração de um WDXRF são empregados padrões da mesma matriz da amostra a ser analisada e os mesmos devem cobrir a faixa analítica de interesse, ser estáveis e ter sua composição certificada. Essas características garantem curvas de qualidade ao longo de um período extenso de tempo. No entanto, também é possível obter boas calibrações com uso de padrões sintéticos, padrões secundários e até mesmo misturas de materiais de referência (Van Grieken & Markowicz 2002, Wilis *et al.* 2011).

Estabelecida a relação sinal/concentração, a análise quantitativa da técnica deve se fundamentar em dois princípios básicos de qualidade: precisão e exatidão.

A precisão diz respeito à capacidade do método fornecer o mesmo resultado em repetidas análises da mesma amostra, traduzindo-se no desvio em relação à média - ou erro

aleatório. A exatidão consiste no nível de conformidade dos resultados ao eliminar os erros sistemáticos e aleatórios (Oyedotun 2018).

Para assegurar a qualidade da quantificação, alguns fatores instrumentais e de estado físico da amostra devem ser monitorados, tais quais: estabilidade do equipamento, preparação adequada de amostra, calibração com padrões apropriados, temperatura ambiente, flutuações de potência, pressão barométrica, dentre outros (Oyedotun 2018).

As correções de *drift*, empregadas para compensar na calibração o desgaste gradual do equipamento ao longo do tempo, são uma boa prática para contornar uma importante fonte de erros. A degradação do tubo de raios-X e do detector são inevitáveis, o que pode afetar a resposta de outros componentes (Brouwer 2013).

Mede-se, simultaneamente à primeira leitura das amostras de calibração, amostras monitoras estáveis, reprodutíveis e de fácil limpeza. Então, a intervalos regulares, repete-se esse mesmo procedimento a fim de calcular os fatores de *drift*. A calibração, assim, é ajustada toda vez com o último fator calculado (Willis *et al.* 2011).

Como ressaltado por Nagata *et al.* (2001), a técnica de fluorescência por raios-X é vantajosa por ser livre de interferências químicas, uma vez que a intensidade e a energia da radiação emitida são insuscetíveis à forma química do analito.

Todavia, essa mesma técnica é afetada por outras ordens de interferências: para além daquelas ocasionadas pelo estado físico da amostra (seção 3.4.3), há também as interferências espectral (sobreposição de linhas) e interelementar (efeitos de matriz).

3.4.4.3 Interferências na análise quantitativa

a) Sobreposição de linhas (*line overlap*)

Ocorre quando as linhas de emissão no espectro se sobrepõem, sendo o caso mais grave quando o pico principal do analito sofre interferência do pico principal ou secundário de outro elemento da matriz.

Esse tipo de efeito pode ser atenuado por diferentes maneiras: pela escolha de um cristal de melhor dispersão; pelo ajuste adequado do seletor de altura de pulso; por correções matemáticas (deconvolução espectral, calibração multivariada); pela seleção de uma linha espectral alternativa; por processos de separação química, etc (Nagata *et al.* 2001, Van Grieken & Markowicz 2002).

b) Efeitos de matriz: absorção e intensificação

De modo ideal, as intensidades das linhas do espectro são linearmente convertidas em

concentrações dos respectivos analitos. Isto ocorre em uma faixa muito restrita de análise, contudo, as interações advindas da presença e dos teores de outros elementos na amostra costumam ser um fenômeno recorrente. Esses efeitos interelementares ou de matriz são divididos em duas categorias amplas: efeitos de absorção e de intensificação (Jenkins 1999, Brouwer 2013).

Os efeitos de absorção são indissociáveis da análise, uma vez que todos os componentes de uma amostra irão emitir radiações fluorescentes e absorver, em maior ou em menor escala, os comprimentos de onda resultantes. Em função disso, esse fenômeno contribui para a redução do sinal de emissão do analito. De modo geral, elementos pesados absorvem mais do que aqueles de menor número atômico (Nagata *et al.* 2001, Willis *et al.* 2011, Brouwer 2013).

Os efeitos de intensificação ocorrem quando a energia dos raios-X característicos de um ou mais elementos presentes na matriz são iguais ou superiores à energia de excitação (ou de ligação) de um analito. Interferências dessa natureza provocam um aumento do sinal de emissão do elemento de interesse (Nagata *et al.* 2001, Willis *et al.* 2011).

3.4.4.4 Métodos de correção matemática

Como forma de contornar os principais efeitos de matriz anteriormente discutidos, diversos métodos de correção para análises quantitativas foram e têm sido propostos. Dentre estes, destaca-se o estudo precursor de Sherman (1955).

A partir de uma amostra de composição conhecida irradiada por um feixe policromático de raios-X, Sherman (1955) desenvolveu uma série de equações matemáticas, baseadas na física da radiação incidente, para calcular a relação entre intensidade das fluorescências e concentração. À época, a complexidade desses cálculos teóricos os tornou inexecutáveis.

Portanto, os primeiros modelos de correção sumarizam esse efeito interelementar em uma única constante, denominada “coeficiente de influência”. Deste delineamento teórico derivaram-se muitos modelos, sendo alguns dos mais conhecidos os de Lachance-Traill (1965) e de De Jongh (1973).

Com uma abordagem teórica e fundamentada em equações predecessoras, Criss & Birks (1968) empregaram em seus cálculos uma descrição empírica da distribuição espectral do feixe de raios-X. Esta metodologia, chamada Parâmetros Fundamentais, foi consolidada ao longo dos anos como um outro importante método para a correção dos efeitos de matriz.

Tanto as aproximações por coeficientes de influência quanto por parâmetros

fundamentais assumem que as amostras são homogêneas, de superfície plana e polida, além de apresentarem uma espessura infinita (Rousseau 2001). A seguir, esses dois principais tipos de correções são discutidos.

a) Coeficientes de influência (CI)

São coeficientes numéricos que corrigem cada elemento da matriz “j” para um dado analito “i” da amostra. Por muitos anos, estas constantes foram calculadas experimentalmente a partir de análises de regressão, o que as tornou conhecidas também como coeficientes de influência empíricos. Esta metodologia faz uso de materiais de referência e sua abordagem tem pouca relação com a teoria da fluorescência dos raios-X (Rousseau 2001).

A depender do método, os CIs são classificados como empíricos ou teóricos. Cada uma dessas categorias pode ser calculada a partir de padrões binários ou multielementares, como designado pelo quadro 2.

Quadro 2 – Terminologias e notações dos coeficientes de influência

Método de cálculo	Padrão	
	Binário	Multielementar
Empírico	b_{ij}	e_{ij}
Teórico	a_{ij}	$\alpha_{ij}, \epsilon_{ij}$

Fonte: Rousseau (2001)

b) Parâmetros fundamentais (PF)

A abordagem desse tipo de correção calcula a composição de uma amostra considerando a intensidade de um dado pico analítico e alguns valores tabelados, assim chamados parâmetros fundamentais. Estes parâmetros são: distribuição espectral primária ou fonte; coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa) e rendimento de fluorescência (Nagata *et al.* 2001).

Os cálculos por PF envolvem as seguintes etapas: primeiro, a composição da amostra é estimada pela intensidade relativa dos picos detectados para cada componente da matriz. Após ser normalizada para 100%, esta estimativa é empregada para o cálculo das intensidades teóricas, que são confrontadas com as intensidades medidas. Por fim, a composição final é ajustada em uma série de cálculos iterativos até que as intensidades teóricas e medidas se correspondam (Nagata *et al.* 2001, Willis *et al.* 2011).

A equação dos Parâmetros Fundamentais pode ser decomposta em cinco partes, em

que cada componente descreve um parâmetro, a saber: (1) radiação incidente; (2) a geração do fóton característico; (3) o fator de geometria; (4) a absorção do fóton incidente e (5) a absorção fóton característico. A figura 6 ilustra a equação de PF e suas componentes.

O diagrama apresenta a equação dos Parâmetros Fundamentais (PF) com as seguintes componentes descritas:

- 1** Describes incident radiation
- 2** Describes generation of characteristic photon
- 3** Describes geometry factor
- 4** Describes absorption of incident photon
- 5** Describes absorption of characteristic photon

$$P_i(\lambda_0) = \frac{I_0(\lambda_0) \times C_i \times \left(\frac{\mu}{\rho}(\lambda_0)\right)_i \times \frac{1}{\sin \psi_i} \times J_K \times \omega_K \times f_{K\alpha} \times \frac{\Omega}{4\pi}}{\left(\left(\frac{\mu}{\rho}(\lambda_0)\right)_s \times \frac{1}{\sin \psi_i}\right) + \left(\left(\frac{\mu}{\rho}(\lambda_i)\right)_s \times \frac{1}{\sin \psi_s}\right)}$$

Figura 6 – Equação dos Parâmetros Fundamentais e suas componentes. Fonte: Willis *et al.* (2011).

3.5 ESPECTROMETRIA WDXRF APLICADA A AMOSTRAS GEOLÓGICAS

Como visto, a técnica de WDXRF é multielementar, dispõe de uma rápida velocidade analítica e de uma longa estabilidade instrumental, o que permite a geração de resultados com alta acurácia e reprodutibilidade durante um considerável período de tempo. Além disso, esta espectrometria é bastante sensível para a qualificação e quantificação de traços devido à baixa intensidade de fundo (Dutrow *et al.* 2012).

A título de ilustração da eficiência da análise de traços, Silva *et al.* (2020) empregaram a WDXRF para determinar elementos terras raras (ETR), como lantânio (La), cério (Ce), neodímio (Nd), samário (Sm) e gadolínio (Gd) em amostras de resíduos gerados a partir do beneficiamento de cassiterita – minério primário de estanho – oriunda da mina Pitinga (Amazonas, Brasil). O interesse econômico envolvido na quantificação desses ETRs deve-se às diversas aplicações industriais mesmos em setores como eletrônica, química e metalurgia.

No geral, a pesquisa demonstrou satisfatoriamente a aplicabilidade da WDXRF como uma técnica confiável e eficiente para análise traço de ETRs em tais amostras a partir dos

seguintes critérios: calibração feita com materiais de referência certificados (MRCs), otimização de parâmetros instrumentais, como seleção de linhas de raios-X apropriadas para cada elemento e emprego de modelos matemáticos adequados para quantificação, além de medidas de controle de qualidade e validação dos resultados analíticos (Silva *et al.* 2020).

Por tais motivos, a WDXRF é amplamente empregada nos campos da geologia e da geoquímica, uma vez que um conhecimento preciso da composição química de rochas auxilia na classificação, na investigação de mudanças durante processos petrogenéticos e na descrição fatores de diferenciação das mesmas (Xue *et al.* 2020, Sverchkov *et al.* 2023).

Oyedotun (2018) relata que a geoquímica de muitos materiais da Terra é tida como produto da rocha-mãe, de condições climatológicas e de interações antrópicas. Por isso, a WDXRF tem sido aplicada a amostras de diferentes ambientes e cenários geológicos.

Contudo, as análises de vários materiais que possuem níveis mínimos de elementos tornam-se uma limitação da técnica quando não há nenhuma forma de modificação ou calibração adequada. Outras restrições desta espectrometria incluem a baixa sensibilidade a isótopos menores, a não-distinção de efeitos interelementares em algumas amostras terrestres e o alto custo da instrumentação. No entanto, apesar destas desvantagens, a WDXRF permanece como uma técnica padrão para as investigações mineralógica e geoquímica da Terra (Oyedotun 2018).

Ressalta-se que a confiabilidade dos resultados gerados em um WDXRF depende fortemente das configurações instrumentais, dos valores de referência e das incertezas associadas aos MRCs utilizados na calibração. A exemplo de Jochum *et al.* (2011), valores atualizados para materiais de referência de rochas como andesito, basalto, dunito, granito, riólito, diabásio, microgabro e dolerito fornecem uma referência para laboratórios envolvidos em análises geoquímicas, permitindo-lhes verificar a exatidão e precisão de suas medições.

De modo complementar, a partir de dados da análise de rochas silicáticas avaliados sob uma modificação da expressão de Horwitz, Vendemiatto & Enzweiler (2001) indicam que medidas rotineiras de controle de qualidade contribuem para a obtenção de dados geoquímicos precisos, viabilizando interpretações geológicas e investigações científicas melhor fundamentadas.

Nesse contexto, o presente estudo bibliométrico visa mapear e discutir o estado da arte da espectrometria WDXRF a fim de identificar em como as análises geoquímicas se comportaram e estão presentes neste domínio científico ao longo dos vinte anos transcorridos entre o período de 2001 a 2021.

4 METODOLOGIA

A figura 7 esquematiza os processos metodológicos adotados para conduzir o estudo bibliométrico sobre a literatura relacionada à espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda.

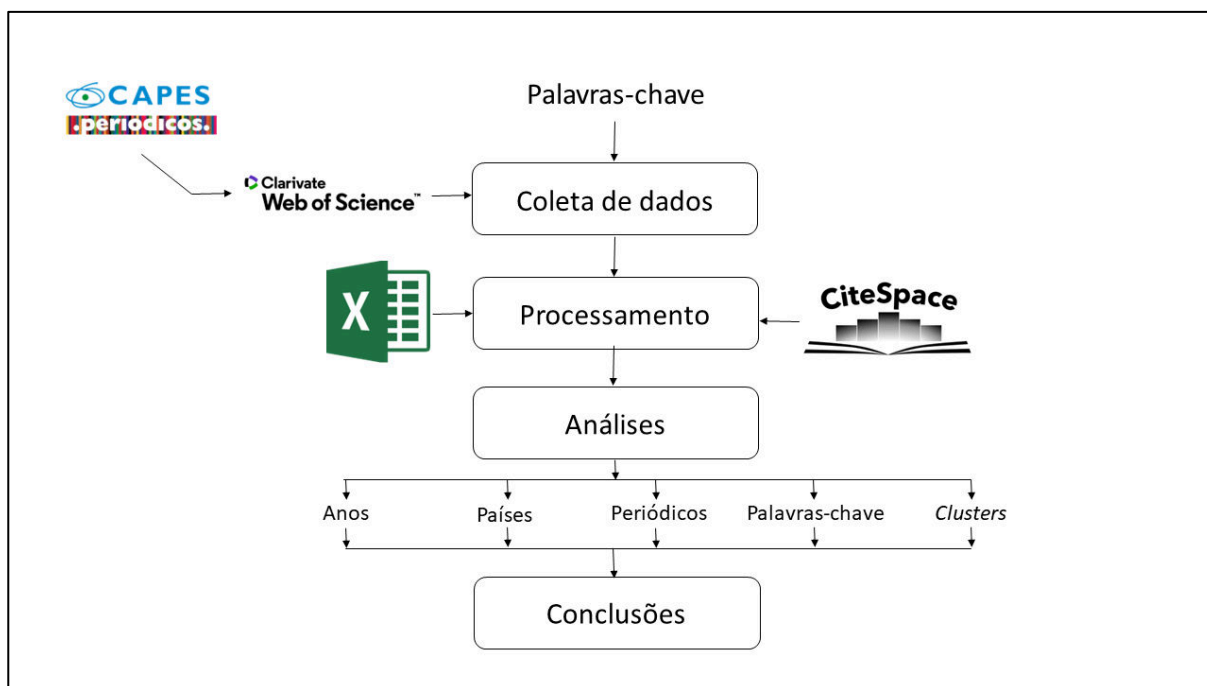


Figura 7 – Procedimentos executados para a análise bibliométrica. Fonte: Da própria autora.

4.1 COLETA DE DADOS NA PLATAFORMA WEB OF SCIENCE

Para a coleta de documentos relacionados à espectrometria WDXRF, foram escolhidos os termos de busca *wdxrf* e *wavelength dispersive x-ray fluorescence*. Quando encontradas em títulos, palavras-chave ou em resumos, estas expressões comumente retornam resultados em que a técnica desempenha um papel relevante nos estudos que a empregam.

O acesso à plataforma Web of Science foi feito através do Portal de Periódicos CAPES, na seção “lista de bases e coleções” em uma busca por título. A base escolhida foi a coleção principal da WoS (Clarivate Analytics).

O algoritmo “*wdxrf* OR *wavelength dispersive x-ray fluorescence*” foi inserido no buscador de modo que o operador booleano “OR” auxiliou a retornar documentos que contivessem qualquer um dos dois termos pesquisados, tanto sozinhos quanto em conjunto.

Filtraram-se os resultados pelos campos título (TI) ou palavras-chaves do autor (AK) ou resumo (AB), assim como por idiomas (inglês ou português ou espanhol), por tipo de

documento (somente artigos) e por data de publicação (entre 01/01/2001 e 31/12/2021). Foram retornados 941 artigos científicos. Destes, 937 documentos foram escritos em língua inglesa, 2 em portuguesa e 2 em espanhola.

É importante salientar que este filtro para a busca das palavras-chave escolhidas nos campos TI, AK e AB permite selecionar estudos em que a WDXRF é uma técnica relevante para aquela investigação científica, seja para fins de aprimoramento da instrumentação ou de usuário.

Assim, o destaque das expressões *wdxrf* e *wavelength dispersive x-ray fluorescence* em títulos, resumos e/ou palavras-chave comumente é encontrado em artigos de desenvolvimento de método. De outro modo, as mesmas são apresentadas apenas nos resumos dos documentos quando se emprega a técnica de forma secundária, apenas para uso da medida obtida como forma de caracterizar o material em questão. Neste último caso, por vezes, a técnica será mencionada somente na seção de metodologia do artigo.

No presente trabalho, durante a descrição dos temas de pesquisa encontrados, serão explicitados quais grupos de estudos empregam a WDXRF nestes dois tipos de finalidade.

Por fim, exportaram-se os dados em 500 registros por vez até o último arquivo em extensão de texto (.txt) e o conteúdo gravado continha registro completo e referências citadas. Por convenção do programa CiteSpace, salvaram-se os ficheiros adotando a nomenclatura com começo “download” e final “.txt”. Esta extração ocorreu no dia 07 de dezembro de 2022.

4.2 PROCESSAMENTO DOS DADOS COLETADOS

Na primeira parte do processamento, foi obtida uma tabela de dados fornecida pela WoS na seção “Analisar Resultados”. Este relatório contém diferentes classificações dos 941 artigos retornados, dentre os quais: categorias da Web of Science, autores, editoras, áreas de pesquisa, agências financiadoras, afiliações, etc. Para a análise dos dados bibliométricos, foram selecionadas três classes: anos da publicação, países/regiões e títulos da publicação.

De outro modo, a segunda parte deste processamento consistiu na importação dos dados obtidos na WoS para o programa CiteSpace (versão 6.1.R6) a fim de se gerar uma representação visual dos padrões e das tendências científicas que envolvem o uso da técnica de WDXRF. Os parâmetros de análise considerados estão especificados na tabela 1.

Tabela 1 – Configurações de parâmetros no CiteSpace

Parâmetros	Especificações
Recorte temporal	De janeiro de 2001 a dezembro de 2021, sendo 1 ano por recorte.
Fonte de termo	Título, resumo, palavras-chaves de autor e Keywords Plus (ID)
Tipo de nó	Palavra-chave
Critério de seleção	Índice g: $k=25$; Top N = 50; Top N% = 10%; Máximo de itens selecionados por recorte = 100
Poda	—
Ligações	Padrão
Visualização	Visualização de <i>cluster</i> – Estático

Fonte: Da própria autora.

Palavras-chave são expressões específicas que representam, de modo sintetizado, o conteúdo da pesquisa. Porém, mais do que meras ferramentas de indexação e de mecanismos de busca, estes termos, quando em coocorrência, são extremamente adequados para identificar de áreas de pesquisa significativas.

Com as configurações apresentadas na tabela 1 anteriormente, 923 dos 941 arquivos foram tidos como qualificados, isto é, 18 documentos não têm relação de cocitação. Ao todo, encontraram-se 569 palavras-chaves diferentes, representadas pelo número de nós. Estas expressões estão conectadas por 2.002 ligações de coocorrência.

A modularidade (Q) e a silhueta média (S_m) da rede são indicadores do quanto que o domínio científico em questão está bem dividido em campos de pesquisa. Os valores $Q = 0,5748$ e $S_m = 0,8519$ demonstram que há uma separação satisfatória entre os temas envolvendo WDXRF e que estes *clusters* estão bem agrupados entre si. Dessa forma, estas condições garantem uma investigação bibliométrica do assunto.

A figura 8 representa a rede emergente de cocitação de palavras-chaves na interface do *software* CiteSpace.

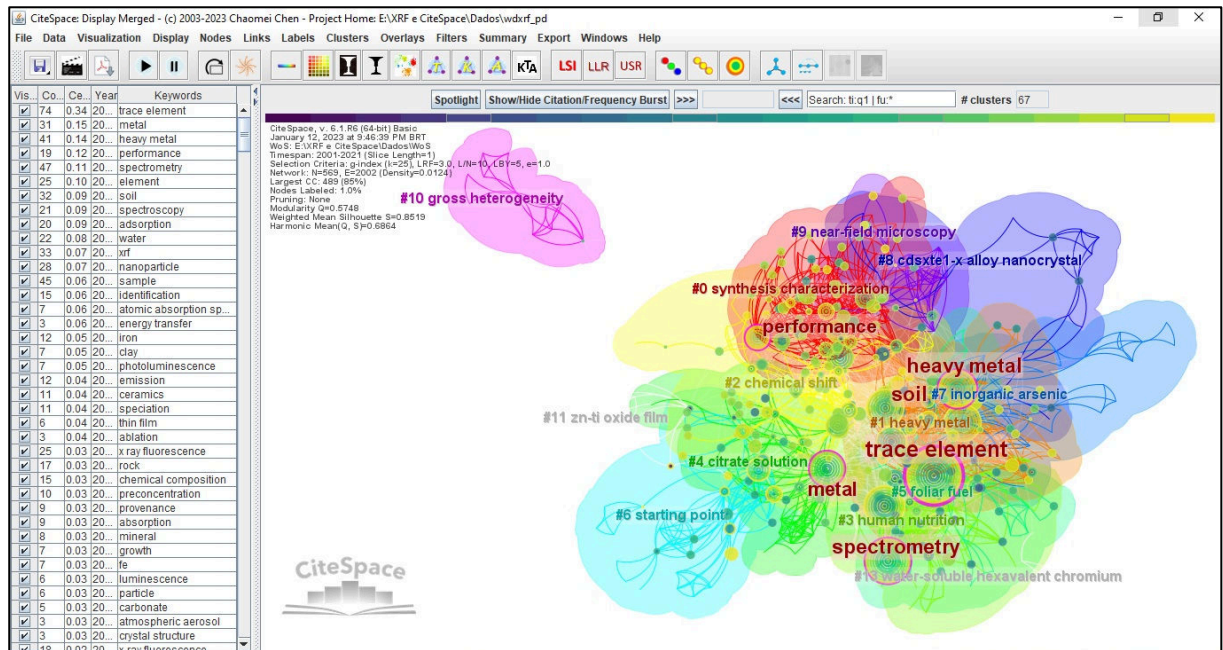


Figura 8 – Interface do *software* CiteSpace. Fonte: Da própria autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS DADOS BIBLIOMÉTRICOS

5.1.1 Distribuição anual das publicações

De 2001 a 2021, foram publicados 941 artigos científicos relacionados à espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão de comprimento de onda. As distribuições anuais dessas publicações e as suas respectivas porcentagens de crescimento podem ser observadas na figura 9.

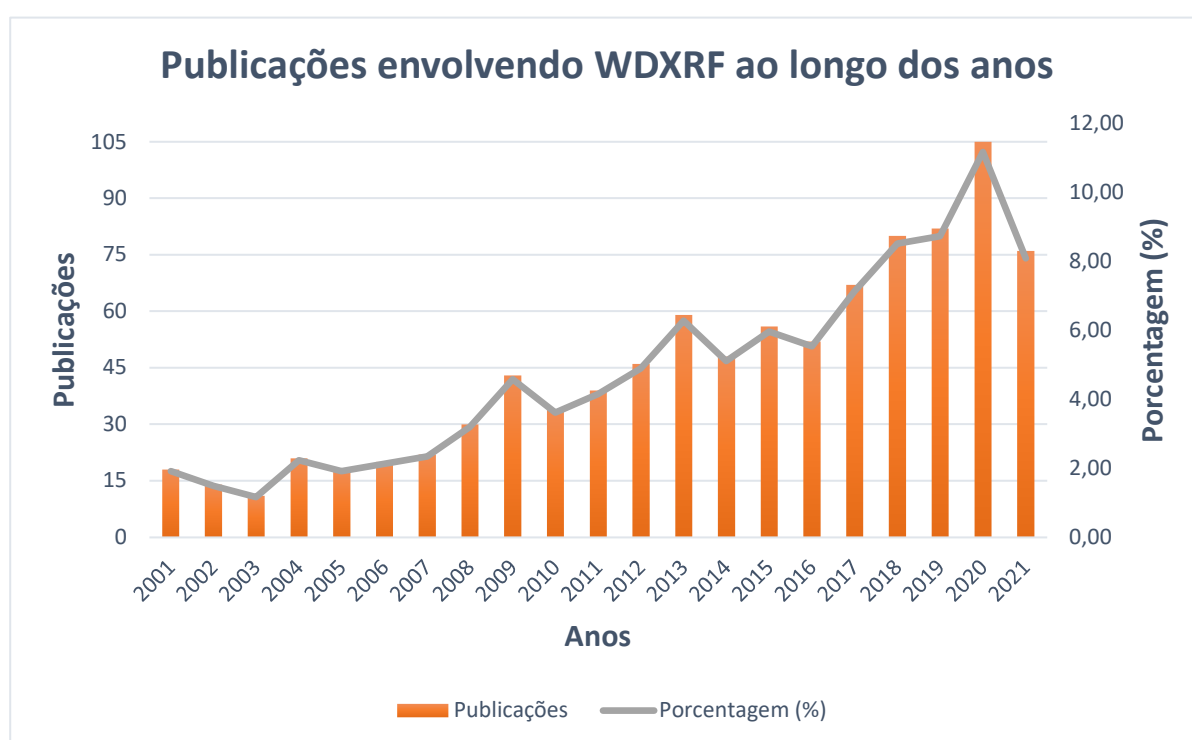


Figura 9 – Distribuição anual das publicações envolvendo WDXRF entre 2001-2021. Fonte: da própria autora.

Nota-se, apesar das flutuações nos números, uma tendência evidente de crescimento da quantidade de publicações ao longo do tempo. Destacando os últimos nove anos (2012-2021), observa-se que este foi o período mais prolífico para buscas contendo termos relacionados a esta técnica analítica: somam-se 671 publicações, as quais correspondem a 71,31% do total de artigos encontrados.

O ano de 2020 se distingue dos demais por apresentar o maior número de publicações (105 artigos) e, por consequência, uma taxa significativa de crescimento igual a 11,16%. Contudo, este padrão não se mantém no ano seguinte, de modo que em 2021 foram publicados apenas 76 artigos relacionados a esta espectrometria, representando uma queda

percentual de ~28% e uma volta ao mesmo patamar de publicações de 2019.

Uma possível explicação para este declínio no último ano pode ser atribuída ao estabelecimento da pandemia de COVID-19, anunciada oficialmente pela Organização Mundial da Saúde no dia 11 de março de 2020 (WHO 2023).

Muitos pesquisadores compartilham uma antiga queixa quanto à demora para a publicação de seus trabalhos. Em média, esse processo dura em torno de 100 dias, a depender do periódico (Powell 2016). Com a eclosão de casos de COVID-19, grande parte dos recursos para pesquisa foram realocados para estudos voltados a esta emergência sanitária, impactando áreas não-afins, mesmo dentro do campo das ciências da vida (Riccaboni & Verginer 2022).

Desse modo, a junção desses dois contextos impactou negativamente a produtividade de cientistas da área de STEM, do acrônimo em inglês para ciência, tecnologia, engenharia e matemática – *Science, Technology, Engineering and Mathematics*.

Na pesquisa qualitativa desenvolvida por Hoe *et al.* (2022), muitos entrevistados, especialmente os que trabalham com ciência de bancada, relataram atrasos em suas atividades devido a causas como: limitações de acesso às instituições, aos laboratórios e aos materiais de trabalho; redução ou cancelamento de subsídios e financiamentos para pesquisa e maior delonga no processo de revisão dos periódicos. Portanto, naturalmente a queda da taxa de publicações no ano de 2021 repercute esse momento global de restrições.

5.1.2 Países que mais publicaram

A figura 10 ilustra os dez países que mais publicaram artigos envolvendo WDXRF.

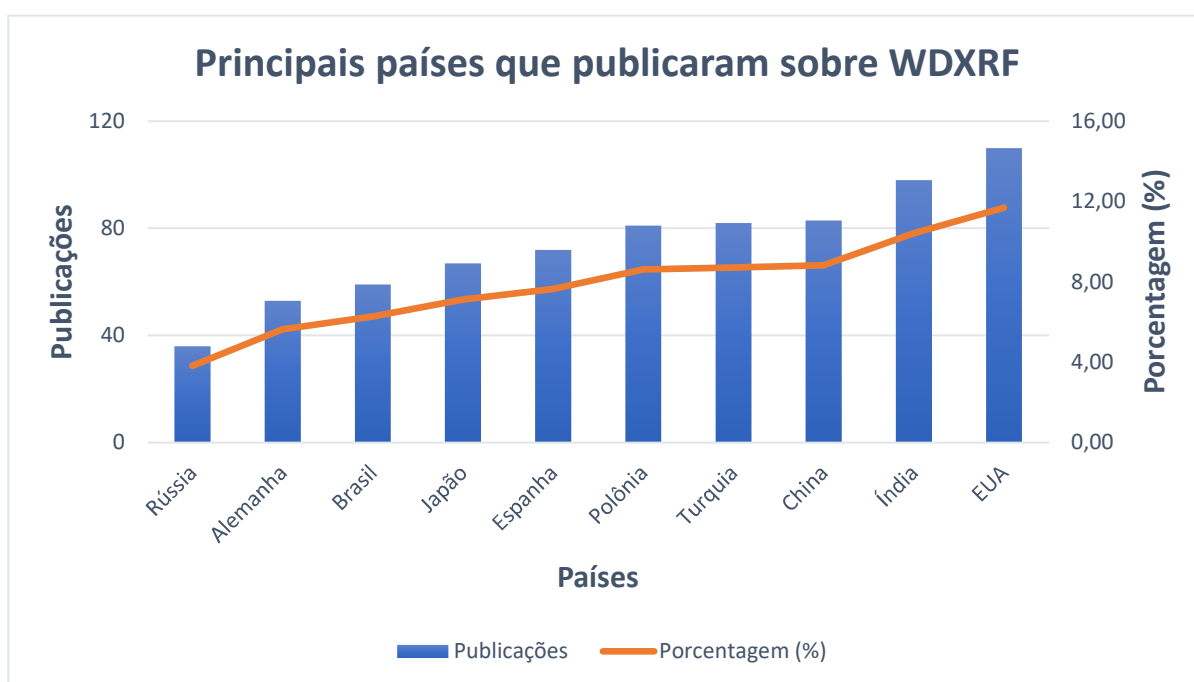


Figura 10 – Dez países que mais publicaram artigos envolvendo WDXRF. Fonte: Da própria autora.

É possível observar que grande parte desses estudos provêm de três continentes, a saber: América, Ásia e Europa. Juntos esses países publicaram 741 artigos científicos, sendo responsáveis por ~79% da totalidade de publicações ao longo de 20 anos.

Os Estados Unidos concentram o maior número de publicações (110 artigos) e são seguidos por Índia e China com, respectivamente, 98 e 83 artigos. O Brasil consta na oitava posição, com 59 artigos publicados.

Pelas porcentagens de artigos em relação à quantidade total, nota-se que, em média, esses países detêm cerca de 8% de toda a publicação feita entre 2001 e 2021. Isto denota a grande difusão desta espectrometria entre diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo.

5.1.3 Principais revistas científicas

Dos dados recolhidos, foram encontradas 392 revistas acadêmicas que publicaram artigos relacionados à técnica de WDXRF. Aplicando a Lei de Bradford (seção 3.2.2.2) a este quantitativo, foram obtidas as seguintes classificações explicitadas na tabela 2.

Tabela 2 – Lei de Bradford aplicada aos dados quantitativos sobre WDXRF

Zonas	n	n/N (%)
1	21	5,36
2	91	23,21
3	280	71,43
Total	392	100

Fonte: Da própria autora.

Depreende-se que 5,36% do total de periódicos (21 revistas) constam distribuídos na Zona 1, sendo esta esfera diretamente mais voltada à temática da espectrometria. As demais Zonas 2 e 3 com suas respectivas porcentagens – 23,21% e 71,43% dos periódicos – representam núcleos mais volumosos, porém menos influentes que a Zona 1.

Na figura 11 são apresentados os dez principais periódicos em que pesquisas envolvendo esta temática são mais prováveis de serem aceitos. Cinco destes têm como escopo de trabalho métodos espectrométricos e, juntas, estas revistas correspondem a 17% do total de publicações.

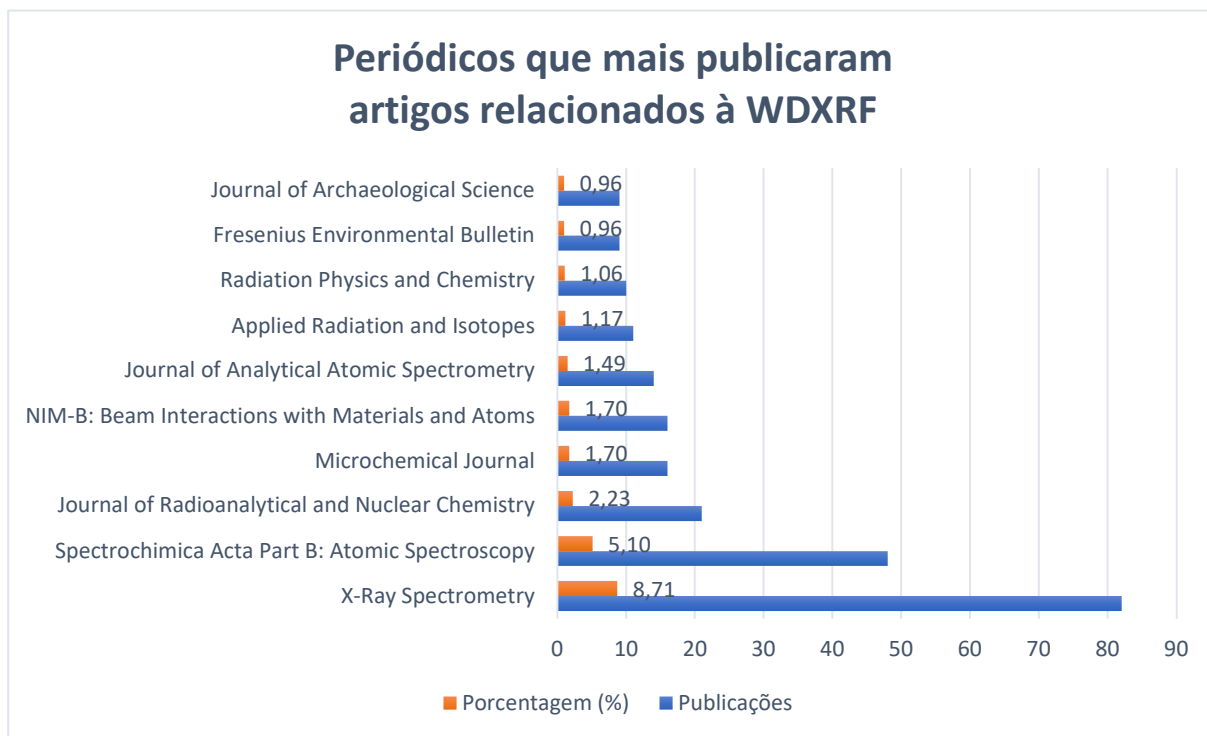


Figura 11 – Dez periódicos com os maiores números de publicações envolvendo WDXRF. Fonte: Da própria autora.

Neste grupo, destaca-se a revista *X-Ray Spectrometry*, com o maior número de estudos relacionados a WDXRF (82 publicações), o que equivale a 8,71% do total de artigos coletados. Constam também nesta lista os periódicos *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *NIM-B: Beam Interactions with Materials and Atoms* e *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

As demais cinco revistas podem ser distribuídas em quatro diferentes escopos: radioquímica (*Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *Applied Radiation and Isotopes* e *Radiation Physics and Chemistry*), química analítica (*Microchemical Journal*), química ambiental (*Fresenius Environmental Bulletin*) e arqueologia (*Journal of Archeological Science*). Isto demonstra que, apesar de a maioria das publicações serem voltadas para a própria especialidade científica – espectrometria –, a WDXRF se apresenta como uma técnica analítica flexível e multidisciplinar.

5.2 ANÁLISE DA COOCORRÊNCIA DE PALAVRAS-CHAVE

5.2.1 Mapeamento de palavras-chave

De modo geral, foram encontradas 569 diferentes palavras-chave relacionadas à espectrometria WDXRF.

A soma das frequências desses termos resultou em 1784 coocorrências, de modo que os 10 termos mais frequentes (tabela 3) representam apenas 21,36% deste total. As principais expressões são *trace element*, *spectrometry* e *sample*.

Tabela 3 – As 10 palavras-chaves mais frequentes		
Frequência	Palavras-chave	Ano
74	<i>trace element</i>	2003
47	<i>spectrometry</i>	2006
45	<i>sample</i>	2005
41	<i>heavy metal</i>	2003
33	<i>xrf</i>	2005
32	<i>soil</i>	2003
31	<i>metal</i>	2003
28	<i>nanoparticle</i>	2015
25	<i>element</i>	2001
25	<i>x ray fluorescence</i>	2006

Fonte: Da própria autora

Também foram classificadas as 10 palavras-chave de maior centralidade, métrica que evidencia potenciais de mudança de paradigma (Chen *et al.* 2010).

Contudo, observa-se que, entre 2001 e 2021, poucas expressões foram alteradas. Isto demonstra um uso bem estabelecido dessa técnica analítica, especialmente quando relacionado aos termos *trace element*, *metal* e *heavy metal*, como explicitado pela tabela 4.

Tabela 4 – As 10 palavras-chave com maior centralidade

Centralidade	Palavras-chave	Ano
34	<i>trace element</i>	2003
15	<i>metal</i>	2003
14	<i>heavy metal</i>	2003
12	<i>performance</i>	2014
11	<i>spectrometry</i>	2006
10	<i>element</i>	2001
9	<i>soil</i>	2003
9	<i>spectroscopy</i>	2011
9	<i>adsorption</i>	2004
8	<i>water</i>	2008

Fonte: Da própria autora

Ressalta-se, ainda, que a expressão *trace element* é a mais influente em termos tanto de frequência quanto de centralidade. Esta constatação denota a grande relevância e preferência pelo uso da WDXRF para este tipo de análise.

Determinações de traços são especialmente complexas, uma vez que a confiabilidade dos resultados tende a decrescer com a diminuição do teor do analito. Por se tratar de quantidades que variam de 1 ppb a 100 ppm, os principais obstáculos comumente encontrados são a presença de interferentes e riscos potenciais de contaminação (Skoog *et al.* 2006).

Frente a outras técnicas, a espectrometria WDXRF alia uma preparação de amostras eficiente, rápida e não-destrutível a determinações acuradas e precisas – desde poucas dezenas de ppm até 100% de concentração (Jenkins 1999, Van Grieken & Markowicz 2002). Com isso, é justificável este grande interesse em aplicar a técnica na determinação de elementos traços.

5.2.2 Tendências científicas

A tabela 5 contém 12 palavras-chave que receberam as maiores explosões de citação e estão organizadas em ordem decrescente de força (F). A coluna “ano” representa quando o termo foi usado pela primeira vez e “duração” corresponde ao tempo em que cada termo

permanece influente. Na quinta coluna, este último parâmetro está representado graficamente (vermelho) em relação ao período entre 2001 e 2021.

Tabela 5 – As 12 palavras-chave com maiores explosões de citação

Palavra-chave	Ano	Força (F)	Duração	2001-2021
<i>nanoparticle</i>	2015	6,16	2015-2021	
<i>metal</i>	2003	4,68	2013-2016	
<i>x ray fluorescence</i>	2006	4,48	2009-2011	
<i>emission</i>	2007	4,19	2018-2021	
<i>xrf</i>	2005	3,94	2005-2012	
<i>edxrf</i>	2004	3,7	2004-2009	
<i>zinc</i>	2014	3,66	2014-2016	
<i>degradation</i>	2017	3,62	2017-2021	
<i>water</i>	2008	3,47	2012-2016	
<i>spectroscopy</i>	2011	3,26	2011-2014	
<i>preconcentration</i>	2006	3,22	2006-2014	
<i>mechanism</i>	2017	3,37	2017-2018	

Fonte: Da própria autora

Notas: O segmento azul demonstra quando o artigo foi publicado e o período de citação dos termos;
As barras vermelhas correspondem ao período de explosão de citação das palavras-chave.

Todas as palavras-chave apresentadas têm $F > 3$, implicando que as expressões listadas tiveram uma mudança estatisticamente significativa na frequência de seu uso durante um curto período de tempo. O termo *nanoparticle* lidera a classificação ($F = 6,16$) e se mantém como um tópico relevante ao longo de seis anos, desde o primeiro ano em que foi citado até o ano-limite deste estudo.

Dois outros termos que tiveram explosões mais recentes são *emission* e *degradation*, cujas forças, respectivamente, são iguais a 4,19 e 3,62. Ambas as palavras apresentam durações de uso semelhantes (3,5 anos em média), a despeito de que o termo *emission* só foi ser amplamente citado apenas 11 anos depois de seu primeiro uso em 2007.

As expressões *x ray fluorescence*, *xrf*, *edxrf* e *spectroscopy*, ainda que tenham forças relevantes, são comuns durante buscas relacionadas a WDXRF. Por isso, não representam necessariamente algum marco na fronteira científica. A abreviação *edxrf*, apesar de se referir a uma outra espectrometria, foi bastante usada como palavra-chave em alguns dos artigos coletados, mesmo que muitos não incluíssem tal técnica na metodologia.

Apesar da pouca força ($F = 3,22$) quando comparado às demais palavras-chave, o termo *preconcentration* se manteve como uma tendência durante oito anos – o maior tempo de duração dentre todos os listados na tabela 5.

A preconcentração é um processo que visa o aumento da concentração de componentes de uma amostra (IUPAC 2023). No caso de análises via WDXRF, os artigos relacionados a esta palavra-chave relatam diferentes tipos de operação para concentrar analitos disponíveis em amostras líquidas e medi-los em matrizes sólidas. Exemplos incluem a determinação de prata em polímero (De Schrijver *et al.* 2007) e análises de mercúrio (Stiko *et al.* 2006) e de urânio (Hassan *et al.* 2014) em amostras de água.

Analisando os demais artigos nos quais aparece este termo, nota-se que há uma pequena bolha de trabalhos pertencentes a dois grupos de pesquisa: três estudos contam com autoria ou colaboração da Dra. Eva Marguí, professora e pesquisadora da área de química analítica e ambiental da Universidade de Girona (Espanha) e outros dois artigos são de autoria do Dr. Jinsung An, do Instituto de Ciência Básica da Coreia (Coreia do Sul).

Os estudos com participação da Dra. Marguí buscaram avaliar ou melhorar a sensibilidade instrumental e os limites de detecção da técnica de WDXRF para conduzir análises multielementares, sejam elas a determinação de traços (Margui *et al.* 2013) e metais (Fontas *et al.* 2014) em sistemas aquosos ou a determinação da composição elementar de amostras líquidas de mineração (González-Fernandez *et al.* 2009).

Enquanto isso, os trabalhos do Dr. An são voltados a amostras de água, fazendo o uso da técnica para determinação de certos componentes como ácido dimetilar-sínico DMA(V) (An *et al.* 2013) e bromo (An *et al.* 2014).

Isso demonstra que métodos de preconcentração ainda se fizeram necessários durante os anos 2000 para análises com foco ambiental, apesar do crescente desenvolvimento da sensibilidade dos instrumentos de WDXRF (Jenkins 1999).

A figura 12 que segue reproduz a rede de coocorrência das palavras-chave gerada no *software* CiteSpace e reúne de forma clara e concisa as informações das tabelas 3, 4 e 5.

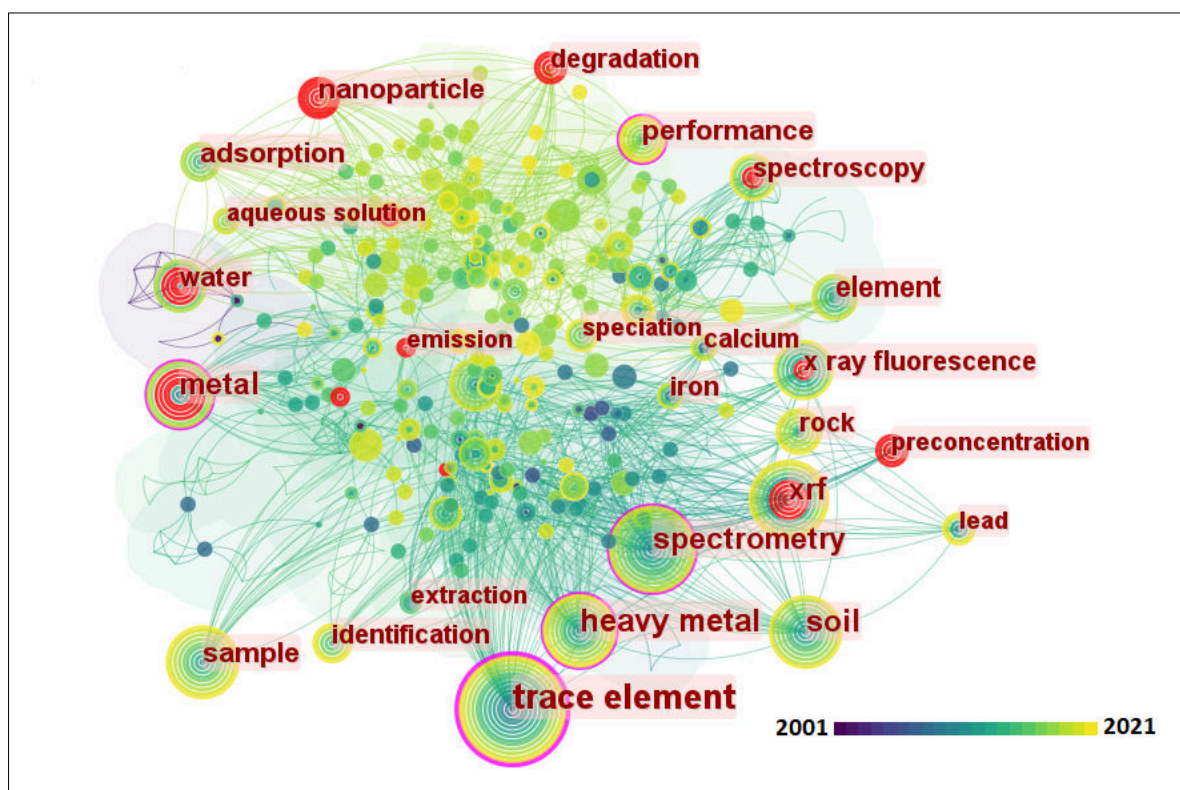


Figura 12 – Rede de coocorrência de palavras-chave relacionadas à WDXRF. Fonte: Da própria autora.

Os pontos ou “nós” na figura são visualizações dos diferentes termos encontrados e cada linha que os conecta corresponde a ligações de coocorrência. Os nós foram ajustados para tamanhos proporcionais à frequência de cada palavra-chave e aqueles contornados em roxo apresentam centralidade significativa.

Os históricos de citações das palavras-chave são representados como “anéis de árvore” de diferentes espessuras, visualizados como uma paleta de cores que varia gradualmente do azul ao amarelo. Assim, a série temporal é dividida em cores frias (primeiros anos) e cores quentes (anos mais recentes). A espessura de cada anel foi ajustada de acordo com a frequência de uso da palavra-chave em um dado período de tempo. Os termos que tiveram explosões de uso podem ser vistos como anéis coloridos em vermelho.

É possível observar que os anéis internos dos principais nós variam amplamente no espectro de cores, denotando certa tenacidade na abordagem desses tópicos ao longo de 20 anos. Nota-se que os pontos vermelhos de explosão são relativamente pequenos quando comparados aos demais termos de uso frequente, uma vez que tendências científicas são interesses momentâneos.

Os anéis internos vermelhos dos nós *water* e *metal* demonstram que estes termos tiveram explosões de citações em um período restrito de tempo – respectivamente, entre

2012-2016 e entre 2013-2016. Após tal flutuação, estas palavras-chaves continuaram a ser citadas ao longo dos anos, mas de forma menos intensa. Contudo, *water* se consolidou como uma área de interesse quando relacionada à WDXRF.

Na seção seguinte será abordada a interconectividade dos nós individuais quando agregados em *clusters*, revelando os principais domínios de conhecimento em pesquisas que envolvem a técnica WDXRF.

5.2.3 Principais temas de pesquisa

A rede de palavras-chaves agrupadas por coocorrência demonstra que os nós identificados anteriormente podem ser distribuídos em treze grupos (figura 13).

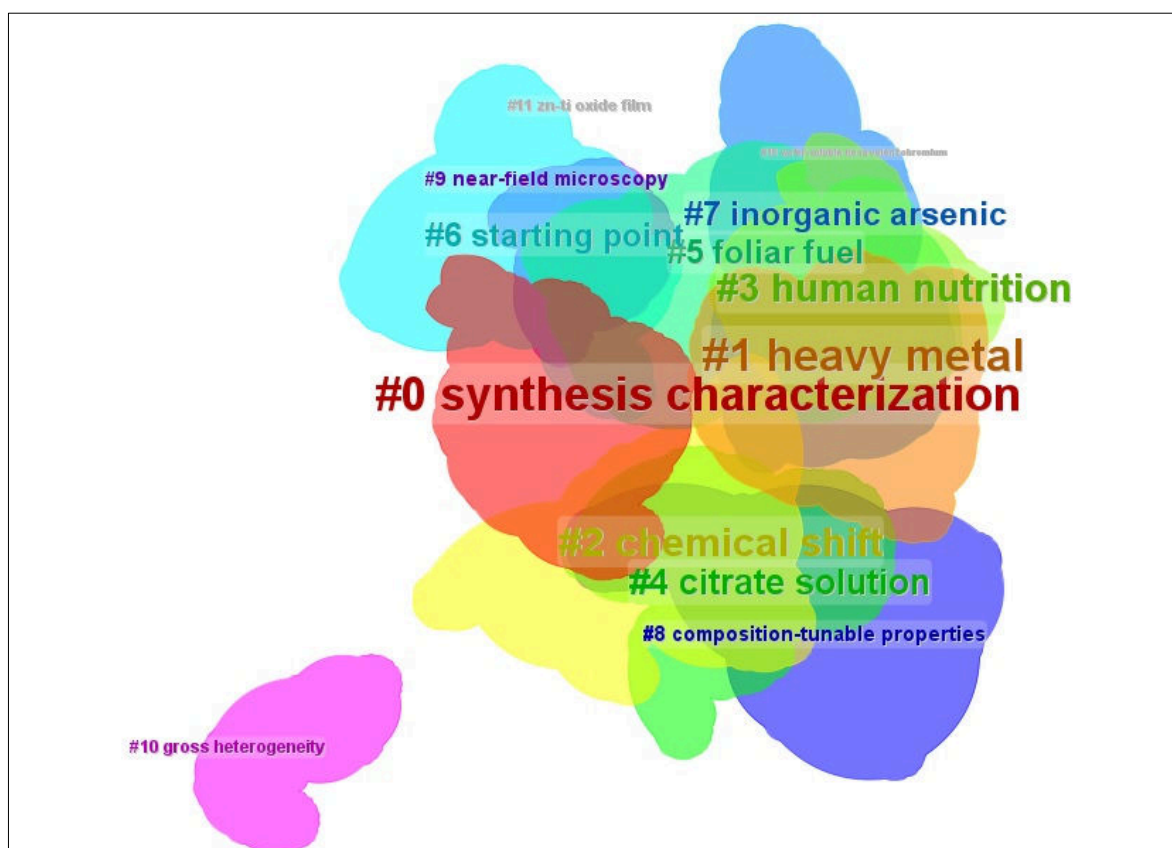


Figura 13 – *Clusters* relacionados à WDXRF identificados pelo CiteSpace. Fonte: Da própria autora.

Observa-se que 12 *clusters* estão aglomerados, o que representa graficamente como este domínio do conhecimento é composto por fronteiras científicas interrelacionadas. O *cluster* #10 está desvinculado dos demais porque, mesmo contendo termos comuns à área da espectrometria, estes estão aplicados em um contexto divergente da técnica WDXRF.

Os grupos foram rotulados de acordo com o teste de razão de verossimilhança (do inglês *log-likelihood ratio*, LLR). O algoritmo calcula dois modelos estatísticos a partir dos

dados fornecidos – um nulo e um alternativo – e confronta a qualidade do ajuste de ambos. A partir da razão de verossimilhança calculada, o teste computa um p-valor ou compara esta razão a um valor crítico para aceitar ou rejeitar o modelo nulo (Shi & Liu 2019).

Chen *et al.* 2010 apontam que os rótulos desses *clusters* atribuídos por algoritmos tendem a ser mais específicos do que aqueles escolhidos por especialistas humanos. Ademais, a abordagem computacional fornece informações complementares a revisões potencialmente enviesadas e oferece suporte à interpretação da natureza das especialidades.

A tabela 6 reúne os cinco principais *clusters* que empregam a espectrometria WDXRF em campos de pesquisa bem definidos. O critério de seleção adotado consistiu na coerência de tema entre os artigos que fazem parte daquele conjunto. A tabela é composta pelo número de identificação de cada grupo e seus correspondentes parâmetros: número de nós ou palavras-chave, silhueta, rótulo atribuído por LLR, ano médio e termos mais citados.

Tabela 6 – Principais *clusters* temáticos ligados à WDXRF

Cluster (#)	Nós (n)	Silhueta (S)	Rótulo	Ano	Palavras-chave
0	80	0,76	<i>synthesis characterization</i>	2015	<i>nanoparticle</i> (28) <i>water</i> (22) <i>adsorption</i> (20)
1	76	0,79	<i>heavy metal</i>	2011	<i>trace element</i> (74) <i>heavy metal</i> (41) <i>soil</i> (32)
2	58	0,85	<i>chemical shift</i>	2013	<i>element</i> (25) <i>speciation</i> (11) <i>spectra</i> (9)
5	40	0,87	<i>foliar fuel</i>	2008	<i>chemical composition</i> (15) <i>identification</i> (15) <i>emission</i> (12)
6	40	0,95	<i>starting point</i>	2012	<i>spectroscopy</i> (21) <i>ceramics</i> (11) <i>provenance</i> (9)

Fonte: Da própria autora.

Os valores de silhueta para todos os *clusters* estão próximos de 1, indicando que as palavras-chave foram agrupadas de modo satisfatório e correspondem a um dado foco de pesquisa. Os menores valores de silhueta são os dos grupos #0 (S = 0,76) e #1 (S = 0,79) que,

de modo inversamente proporcional, possuem os maiores números de membros. Os *clusters* #5 e #6 são semelhantes em quantidade de nós ($n = 40$), contudo, o valor de silhueta deste último ($S = 0,95$) indica que o mesmo é um corpo de estudos mais uniforme que aquele. Nas próximas subseções, os *clusters* da tabela 6 serão abordados.

5.2.3.1 Cluster #0: *Synthesis characterization*

De modo geral, os artigos desse grupo discutem sobre síntese de nanomateriais, especialmente fotocatalisadores, para remediação de águas.

Em 2008, a palavra-chave *water* constava entre as 10 expressões de maior centralidade e, quatro anos depois, iniciou um processo de explosão de citações que duraria até 2016. Assim, a problemática da retirada de contaminantes dos recursos hídricos gerou um grande interesse científico durante a década de 2010 e se manteve até os períodos mais recentes, em particular na área de materiais.

A explosão de uso do termo *nanoparticle* reflete o amplo emprego de diferentes compostos nanoestruturados para este fim, seja pela via da adsorção ou da fotocatalise.

Como visto anteriormente na tabela 6, *adsorption* configura como uma das expressões de maior centralidade. Este fenômeno continua sendo um paradigma de remediação desde o início dos anos 2000, a exemplo dos estudos mais recentes envolvendo retirada de corante em solução aquosa (Safarik *et al.* 2015), de fosfato em amostras de água eutrofizada (Nehra *et al.* 2019) e de cianeto em águas residuais industriais (Behnamfard *et al.* 2019).

Todavia, a degradação de substâncias por fotocatalise tem sido uma tecnologia muito explorada devido a duas principais vantagens: condições amenas de execução e uso de luz solar como uma fonte de energia sustentável e econômica. O semiconductor mais usado para tratamento de águas é o óxido de titânio – TiO_2 – um composto estável, de alta atividade fotoquímica, de pouca toxicidade e de baixo custo (Peñas-Garzón *et al.* 2019).

Observa-se um grande interesse científico para implementar fotocatalisadores à base de TiO_2 para a degradação de produtos farmacêuticos, tais quais: azul de metileno, paracetamol e antipirina (Kaewtip *et al.* 2012, Belver *et al.* 2017, Peñas-Garzón *et al.* 2019). Contudo, outras possibilidades de investigação também são levantadas como a redução de Cr (IV) em meio aquoso (Chen *et al.* 2015) e a fotocatalise de cloroanilinas (Szczepanik *et al.* 2017).

Nos estudos reunidos deste *cluster*, a WDXRF complementa a caracterização dos materiais de partida e dos produtos de síntese antes e após os testes de aplicação. Este é um

uso comum da técnica e, ainda que não explore totalmente suas potencialidades, auxilia no escrutínio de parâmetros importantes como razões molares teóricas e experimentais, além da avaliação de desempenho do processo investigado, seja a adsorção ou a fotocatalise.

5.2.3.2 Cluster #1: *Heavy metal*

As três palavras-chave mais citadas desse agrupamento constam entre as 10 expressões de maior frequência e centralidade desde o ano de 2003: *heavy metal*, *trace element* e *soil*. Infere-se, assim, que este não é um tópico recente no interesse científico, mas que continua em grande evidência.

Metais pesados em nível traço são um importante corpo de estudos devido aos riscos que a contaminação por estes elementos causa ao meio ambiente e aos seres vivos: além de deixarem rastros prolongados, geram efeitos tóxicos, agudos e crônicos em organismos. A detecção e o monitoramento desses metais é muito empregada em amostras de solos, uma vez que estão em contato direto com outros recursos naturais como águas e plantas (Koby et al. 2021).

A demanda e o desenvolvimento de espectrômetros com limites de detecção cada vez menores refletem os trabalhos recentes que empregam a WDXRF para além da caracterização dos solos. Alguns exemplos do *cluster* são os estudos de Al-Jundi & Al-Tarazi 2008, Li & Feng 2012a, Li & Feng 2012b, Li et al. 2017a, Li et al. 2017b, Koby et al. 2021 e Kumar et al. 2021.

Os resultados analiticamente confiáveis embasam, junto aos testes de estatística multivariada, a determinação de parâmetros de controle como fatores de enriquecimento e de contaminação e índices de geoacumulação e de poluição. Estes dados são posteriormente distribuídos de forma geoespacial para mapear os metais traços. Os contaminantes mais frequentemente analisados são: As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

No que concerne ao desenvolvimento de métodos, destaca-se o trabalho de Shibata et al. 2009 que compararam as preparações de amostra por pó solto e por pastilha prensada para quantificação de traços em solos. As curvas de calibração obtidas mostraram boa linearidade abaixo de 3000 ppm para As, Cr, Cd, Se e Pb e 300 ppm para Hg. Porém, por exceder a profundidade crítica de espessura, as intensidades da linha Cd K α no modo de pó solto foram menores em relação à forma de pastilha prensada, gerando uma menor inclinação da curva.

5.2.3.3 Cluster #2: *Chemical shift*

Este é o segundo *cluster* com a média de ano mais recente (2013) e *element* consiste na única palavra-chave do grupo que está entre as 10 expressões mais citadas tanto em termos de frequência quanto de centralidade, remontando ao ano de 2001. Portanto, nota-se que a aplicação da técnica na investigação de mudanças químicas, mesmo sendo um interesse científico já estabelecido, ainda tem o potencial de configurar como uma futura mudança de paradigma.

Esse encorajamento está calcado nos avanços dos espectrômetros multicristais, que possuem melhor resolução de energia frente a outras técnicas analíticas. Como as linhas de emissão de raios-X são especialmente sensíveis ao ambiente químico – natureza dos ligantes, carga efetiva e estados de valência do átomo – as mudanças espectrais resultantes constituem fontes notáveis para a investigação dos efeitos químicos (Kainth *et al.* 2020).

A maior parte dos estudos discutem os parâmetros do espectro (Baydas & Öz 2009, Öz *et al.* 2009) e dos analitos (Kainth 2017, Kainth 2018, Kainth 2020, Kainth *et al.* 2020). Contudo, alguns trabalhos têm se concentrado em aplicações práticas como a investigação das linhas satélite $K_{\beta'}$ e $K_{\beta 5}$ de manganês para descrever diferentes tipos de espinelas (Eba & Sakurai 2005) e a especiação de enxofre em amostras de *biochars* (Holden *et al.* 2018) e de partículas transportadas pelo ar (Imai *et al.* 2018).

Ressalta-se, ainda, que alguns dos dados obtidos nesses estudos até então não tinham sido reportados na literatura tais quais: a linha de emissão $K_{\alpha 1,2}$ do enxofre presente no tiosulfato (Hennings & Pleßow 2017); as estruturas espectrais atômicas relacionadas aos picos satélites e o cálculo de suas diferenças de energia (Kainth 2020) e informações associadas às linhas $L_{\gamma 4}$ e $L_{\gamma 5}$ de complexos de tálio (Kainth *et al.* 2020).

5.2.3.4 Cluster #5: *Foliar fuel*

A caracterização e o monitoramento da qualidade do ar têm sido importantes objetos de estudos há alguns anos devido à emergência das mudanças climáticas, mas apenas recentemente se tornaram uma tendência quanto ao emprego da WDXRF nessas análises. Isso pode ser demonstrado pela explosão de citações que a palavra-chave *emission* recebeu entre os anos de 2018 e 2021, mesmo o termo estar configurando entre os artigos que envolvem essa espectrometria desde 2007.

A WDXRF é uma técnica que permite uma análise direta de pequenas quantidades de

amostra contidas em filtros de ar. Por não aquecer os mesmos, as medições são feitas durante longos períodos de tempo, resultando em baixos limites de detecção.

Dessa forma, os estudos de identificação e monitoramento desses materiais particulados atmosféricos (Hays *et al.* 2002, Remoundaki *et al.* 2013, Agnihotri *et al.* 2015) são de suma importância, uma vez que conhecer a fundo a composição química dos mesmos auxilia em uma determinação mais precisa da origem, do transporte em diferentes escalas e da deposição dos aerossóis.

Igualmente importantes são as investigações quanto aos impactos das emissões antropogênicas, especialmente comuns em centros urbanos, advindas da indústria, do comércio e do tráfego veicular pesado (Gomez *et al.* 2005, Bukowiecki *et al.* 2007, Mmari *et al.* 2020). Em um estudo de evolução temporal da qualidade do ar em Turin, Itália, Malandrino *et al.* 2013 perceberam que houve uma mudança significativa na composição dos particulados atmosféricos entre os anos de 1976 e 2001 associada a estas atividades.

Em última instância, um dos principais desdobramentos da exposição à má qualidade do ar são os efeitos adversos na saúde de populações humanas, como problemas respiratórios e cardiovasculares. Esses impactos podem ser relacionados não somente às atividades antropogênicas anteriormente explicitadas (Pekey *et al.* 2013), como também a algumas ocupações profissionais mais simples, a exemplo do artesanato de utensílios de cozinha (Shezi *et al.* 2020).

5.2.3.5 Cluster #6: *Starting point*

A centralidade e a explosão de citações do termo *spectroscopy* entre os anos de 2011 e 2014 revelam um uso cada vez mais frequente dos princípios da interação entre matéria e radiação em estudos arqueométricos de cerâmicas.

Por sua característica não-destrutível, a WDXRF é convenientemente útil para este tipo de investigação, uma vez que deve ser considerada a integridade do artefato a ser examinado. Como as amostras tendem a ser restritas em termos de disponibilidade e quantidade, a precisão e a acurácia da técnica também são fatores cruciais nestas pesquisas.

Análises elementares constituem um escopo central para as discussões em arqueologia, principalmente se tratando em estudos de proveniência. Nessa subárea, os dados químicos auxiliam na reconstrução dos locais de produção e de circulação dessas cerâmicas. Exemplos incluem a diferenciação entre oficinas baéticas de cerâmica *terra sigillata*

hispanica e a distinção entre estatuetas locais e estrangeiras de terracota feno-púnicas e romanas (Compana et 2014a, Compana et 2014b).

Além disso, as composições químicas servem de meio para definir materiais de partida, vide as cerâmicas datadas entre Idade do Bronze e o início da Idade do Ferro que foram produzidas a partir de argilas locais do leste da Geórgia (Kibaroglu *et al.* 2009).

Estes dados também embasam testes de estatística multivariada que, pelos quais, Özçatal *et al.* 2014 identificaram fragmentos de cerâmica vitrificada de chumbo oriundas da região da Anatólia como pertencentes a um mesmo corpo de cerâmicas.

Por fim, as concentrações elementares são afetadas diretamente pelos parâmetros de produção empregados pelas antigas civilizações. Do ponto de vista tecnológico, estes dados ajudam a esclarecer como cerâmicas helenísticas da Turquia foram produzidas (Issi *et al.* 2011, Issi 2012) e a mudança no modo de fabricação de vasos de água nas Ilhas Baleares, Espanha, durante o período mulçumano (Ontiveros *et al.* 2020).

5.3 WDXRF, GEOCIÊNCIAS E INTERDISCIPLINARIDADE

Dos cinco principais temas de pesquisa envolvendo a WDXRF anteriormente apresentados, três *clusters* são de áreas afins às geociências (#1, #2 e #6).

Os estudos que fazem parte do grupo #1, ao discutirem sobre a distribuição geoespacial e o índice de geoacumulação de metais pesados em nível traço, trazem à luz reflexões sobre a dinâmica da litosfera e os impactos das ações humanas nesses processos.

Neste tipo de investigação, um conhecimento profundo sobre a geologia local auxilia em uma distinção mais acurada das fontes de acúmulo de metais pesados. Fenômenos de alteração de rochas, como intemperismo e lixiviação, causam variações significativas na composição de solos. Porém, níveis elevados de metais pesados comumente são associados a atividades antrópicas (Lu *et al.* 2010, Li *et al.* 2012a, Li *et al.* 2012b, Li *et al.* 2017).

O *cluster* #2, entre outros aspectos, trata sobre o uso da WDXRF em estudos de estados químicos dos elementos. Este campo encontra um grande potencial de aplicação prática em materiais geológicos, especialmente pela limitação de outras metodologias já estabelecidas.

Eba & Sakurai (2005) fizeram uso dessa espectrometria para descrever espinelas, pois a ocupação de sítios de cátions nesses minerais é de difícil determinação por análises difratométricas. Mais recentemente, Chubarov *et al.* (2016) estimaram via WDXRF a razão

entre sulfeto e enxofre total em minérios sulfetados, uma vez que método gravimétrico comumente usado consome muito tempo. A distribuição de sulfetos e sulfatos é importante para a compreensão tanto da gênese do depósito quanto de seu valor comercial.

Por fim, os estudos de proveniência do grupo #6 demonstram que os processos geológicos influem até mesmo nas culturas das diversas sociedades humanas. A variabilidade composicional das cerâmicas se origina das diferentes pastas de argila e das tecnologias empregadas durante a manufatura destes artefatos, de modo que, com frequência, os elementos químicos identificados são geoquimicamente significativos (Georgakopoulou *et al.* 2017).

Por exemplo, Kibaroglu *et al.* 2009, ao contextualizarem a geologia da região mais ao sul do Grande Cáucaso, embasam hipóteses para um dos principais objetivos do estudo, que é o de determinar as fontes das argilas usadas na fabricação das cerâmicas investigadas. Assim, as descrições petrográfica e geoquímica das amostras foram instrumentos fundamentais para testar essas especulações.

Em resumo, as análises geoquímicas, no atual estado da arte da WDXRF, não constam como um ramo de pesquisa definido e à parte. Há dois grandes fatores contribuintes: as geociências são um domínio abrangente de conhecimentos e a espectrometria por fluorescência de raios-X é uma técnica já estabelecida para este tipo de investigação.

Contudo, pode-se observar que os estudos interdisciplinares aqui descritos expandem as aplicações da WDXRF devido às especificidades metodológicas dos mesmos. Nesse contexto, observa-se um desenvolvimento indireto das investigações de materiais geológicos através de outros campos científicos, tornando o conhecimento acerca dessa instrumentação cada vez mais completo, complexo e integrado.

Por fim, este estudo contribui para que futuros trabalhos geocientíficos envolvendo a WDXRF tenham uma fundamentação teórica consistente, servindo de base para o potencial desenvolvimento de novas metodologias a fim de melhor compreender os fenômenos químicos que ocorrem na natureza abiótica e em seus processos.

6 CONCLUSÃO

Ao longo deste recorte temporal de 20 anos, houve um crescente emprego da espectrometria WDXRF na análise elementar de diversos tipos de materiais, em múltiplas áreas do conhecimento para responder aos mais diferentes questionamentos científicos.

Tal versatilidade é justificada pelas inúmeras vantagens desta técnica frente a outras: a rapidez analítica, a precisão e a estabilidade dos espectrômetros aliam-se a uma preparação de amostras fácil e reprodutível.

Assim, a partir do estudo bibliométrico aqui desenvolvido, concluiu-se que:

- O aumento anual de publicações relacionadas à espectrometria WDXRF atingiu seu ápice no ano de 2020, o penúltimo da série histórica, quando foram encontrados 105 artigos;
- Os Estados Unidos da América são o país mais prolífico na produção de estudos que envolvem esta técnica, contando com 110 artigos. O Brasil está na oitava posição, tendo publicado 59 artigos ao longo de vinte anos. Contudo, vale ressaltar que a distribuição média de artigos entre países (por volta de 8%) revela que o uso dessa espectrometria não está concentrado em uma única região;
- Dos 392 periódicos acadêmicos encontrados, apenas 21 revistas (5,36% do total) estão diretamente relacionadas à temática da WDXRF. O título que lidera o número de publicações foi a revista *X-Ray Spectrometry*, com 82 artigos;
- Foram encontradas 569 diferentes palavras-chave ligadas por 2.002 relações de coocorrência. Tanto em termos de frequência quanto de centralidade, a expressão *trace element* (“elemento traço”) foi a mais relevante, indicando um interesse estabelecido, mas recorrente, no uso da WDXRF para análises neste nível de concentração;
- A palavra-chave *nanoparticle* (“nanopartícula”) é a expressão de maior força, denotando uma explosão de citações entre os anos de 2015 e 2021. Ela indica uma tendência científica atual voltada aos compostos nanoestruturados;
- Na rede de palavras-chave formada por coocorrência, identificaram-se 13 grupos temáticos. Porém, destes, apenas cinco são os mais significativos no uso da WDXRF, a saber: caracterização de nanomateriais (*cluster* #0); análise de metais pesados em nível traço em solos contaminados (*cluster* #1); especiação química (*cluster* #2); análise de materiais particulados em filtros (*cluster* #5) e proveniência de cerâmicas históricas (*cluster* #6).
- A ausência de um *cluster* definido e voltado à geologia ressalta consolidação da

técnica em análises deste tipo de material. Contudo, é possível notar que esse campo científico se faz presente no estado da arte da WDXRF através de estudos interdisciplinares.

– Por fim, é possível depreender que este estudo fornece um conhecimento robusto e vasto quanto à WDXRF, amplamente empregada como técnica instrumental de caracterização nas pesquisas geoquímicas e mineralógicas. A partir desta visão interdisciplinar, forma-se uma base para que geocientistas possam desenvolver novas e inovadoras metodologias.

REFERÊNCIAS

- Agnihotri R., Mishra S. K., Yadav P., Singh S., Rashmi R., Prasad M.V.S.N., Sharma C., Arya B. C. 2015. Bulk level to individual particle level chemical composition of atmospheric dust aerosols (PM₅) over a semi-arid urban zone of western India (Rajasthan). *Aerosol and Air Quality Research*, **15**: 58–71.
- Al-Jundi J. & Al-Tarazi E. 2008. Radioactivity and elemental analysis in the Ruseifa municipal landfill, Jordan. *Journal of Environmental Radioactivity*, **99**:190-198.
- An J., Jung H., Bae J.R., Yoon H.O., Seo J. 2014. Feasibility of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry for a simplified analysis of bromine in water samples with the aid of a strong anion exchange disk. *Spectrochimica Acta Part B*, **91**: 1–4.
- An J., Kimb K. H., Kima J. A., Junga H., Yoona H. O., Seoa J. 2013. A simplified analysis of dimethylarsinic acid by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with a strong cation exchange disk. *Journal of Hazardous Materials*, **260**: 24-31.
- Araújo C. A. 2006. Bibliometria: evolução histórica e questões atuais. *Em Questão*, **12** (1): 11-32.
- Baydaş E. & Öz E. 2009. Chemical shifts of Cr K α and K $\beta_{1,3}$ lines by WDXRF spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, **38**: 394–398.
- Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. (ed). 2007. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Berlin, Springer, 863 p.
- Beira J. C., Gontijo M. C. A., Santa Anna J., Maculan B. C. M. 2020. Indicadores bibliométricos na produção científica em periódicos brasileiros da Ciência da Informação no Estrato A1. *Revista ACB: Biblioteconomia em Santa Catarina*, **25** (2): 383-408.
- Behnamfard A., Chegni K., Alaei R., Veglio F. 2019. The effect of thermal and acid treatment of kaolin on its ability for cyanide removal from aqueous solutions. *Environmental Earth Sciences*, **78**(408):1-12.
- Belver C., Hinojosa M., Bedia J., Tobajas M., Alvarez M. A., Rodríguez-González V., Rodríguez J. J. 2017. Ag-coated heterostructures of ZnO-TiO₂/delaminated montmorillonite as solar photocatalysts. *Materials*, **10**(960): 1-17.
- Bertin E. P. 2 ed. 1975. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum Press, 1079 p.
- Bichinho K. M. 2003. *Desenvolvimento de método analítico para determinação de Mg, Ti e Cl em catalisadores ziegler-natta por WDXRF*. MS Dissertation, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 75 p.
- Big Data Analysis (ICBDA). Beijing, China. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8078800>. Acesso em: 28 de jul de 2022.

Bocato V. R. C. 2006. Metodologia da pesquisa bibliográfica na área odontológica e o artigo científico como forma de comunicação. *Revista Odontológica da Universidade Cidade de São Paulo*, **18** (3): 265-274.

Brouwer P. 2013. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. 4 ed. Almelo, PANalytical BV, 60 p.

Bukowieckia N., Gehrig R., Hill M., Lienemann P., Zwicky C. N., Buchmann B., Weingartner E., Baltensperger U. 2007. Iron, manganese and copper emitted by cargo and passenger trains in Zürich (Switzerland): size-segregated mass concentrations in ambient air. *Atmospheric Environment*, **41**: 878–889.

Castanho R. S. 2017. *Qualidade analítica EDXRF e WDXRF para materiais aluminossilicatados sob avaliação da preparação e menor quantidade da amostra*. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 59 p.

Chadegani A. A., Salehi H., Yunus M. M., Farhadi H., Fooladi M., Farhadi M., Ebrahim, N. A. 2013. A comparison between two main academic literature collections: Web of Science and Scopus databases. *Asian Social Science*, **9** (5): 18-26.

Chen C. 2004. Searching for intellectual turning points: progressive knowledge domain visualization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **101** (suppl_1): 5303-5310.

Chen C. 2006. CiteSpace II: Detecting and visualizing emerging trends and transient patterns in scientific literature. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, **57** (3): 359-377.

Chen C., Ibekwe-SanJuan F., Hou J. 2010. The structure and dynamics of cocitation clusters: a multiple-perspective cocitation analysis. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, **61** (7): 1386-1409.

Chen J., Liu S., Zhang L., Chen N. 2015. New SnS₂/La₂Ti₂O₇ heterojunction photocatalyst with enhanced visible-light activity. *Materials Letters*, **150**: 44–47.

Chen C. (ed). 2016. *CiteSpace: A practical guide for mapping scientific literature*. New York, Nova Science Publishers, 50 p.

Chubarov V., Amosova A., Finkelshtein A. 2016. X-ray fluorescence determination of sulfur chemical state in sulfide ores. *X-Ray Spectrometry*, **45**(6): 352-356.

Chubarov V., Amosova A., Finkelshtein A. 2020. X-ray fluorescence determination of major elements in ferromanganese nodules. *X-Ray Spectrometry*, **49**(5): 615-621.

Clarivate: Web of Science platform. 2022. Disponível em: <https://clarivate.com/products/scientific-and-academic-research/research-discovery-and-workflow-solutions/webofscience-platform>. Acesso em 23 jun. 2022.

Compana J.M., Cabeza A., Aranda M.A.G, León-Reina L. 2014a. The Baetican workshops: a starting point to study Terra Sigillata Hispanica. *Journal of Archaeological Science*, **45**: 26-35.

Compana J. M., Cabeza A., Aranda M. A. G., León-Reina L., Corrales M., Corrales M.P. 2014b. Terra-cotta figurines from the Roman theatre of Malaga (Spain): an archaeometric study. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **53**(3):139-148.

Costa T., Lopes S., Fernández-Llimós F., Amante M. J., Lopes P. F. 2012. A bibliometria e a avaliação da produção científica: indicadores e ferramentas. In: Congresso Nacional de Bibliotecários, Arquivistas e Documentalistas: Integração, Acesso e Valor Social. Lisboa, Portugal. Disponível em: <https://repositorio.iscte-iul.pt/handle/10071/6513>. Acesso em 05 jun. 2022.

Criss J. W. & Birks L. S. 1968. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, **40**(7): 1080-1086.

Eba H. & Sakurai K. 2005. Site occupancy determination for manganese in some spinel-type oxides by K β X-ray fluorescence spectra. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: 370–375.

Echer I. C. 2001. A revisão de literatura na construção do trabalho científico. *Revista Gaúcha de Enfermagem*, **22** (2): 5-20.

Finkelstein A. L. & Brjansky N. 2009. Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**(14): 2437-2439.

Fonseca J. J. S. D. 2002. *Metodologia da pesquisa científica*. Universidade Estadual do Ceará. Curso de Especialização em Comunidades Virtuais de Aprendizagem-Informática Educativa, 127 p. Apostila.

Fontas C., Vera R., Batalla A. Kolev S.D., Antico E. 2014. A novel low-cost detection method for screening of arsenic in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**(20): 11682-11688.

Gazulla M. F., Barba A., Orduña M., Rodrigo M. 2008. Bead-releasing agents used in the preparation of solid samples as beads for WD-XRF measurement. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, **37**(6): 603-607.

Georgakopoulou M., Hein A., Müller N. S., Kiriatzi E. 2017. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics. *X-Ray Spectrometry*, **46**(3): 186-199.

Gil A. C. 2002. *Como elaborar projetos de pesquisa*. 4 ed. São Paulo, Atlas, 175 p.

Gómez D. R., Reich S. L., Dawidowskia L. E., Vázquez C. 2005. A combined analysis to identify airborne PM₁₀ sources. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**: 52–59.

Gonzalez-Fernandez O., Margui E., Queralt I. 2009. Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **64**(2): 184–190.

Hassan J., Hosseini S. M., Mozaffari S., Jahanparast B., Karbasic M.H. 2014. Thin film-XRF determination of uranium following thin-film solid phase extraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **25**(6): 1086-1090.

Hays M. D., Geron C. D., Linna K. J., Smith N. D. 2002. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environmental Science & Technology*, **36**(11): 2281- 2295.

Hennings S. & Pleßow A. 2017. Distinction and quantification of inorganic sulfur species including thiosulfate by X-ray fluorescence (WD-XRF). *X-Ray Spectrometry*, **47**(2): 1-9.

Heo S., Chan A. Y, Peralta P. D., Jin L., Nunes C. R. P., Bell M. L. 2022. Impacts of the COVID-19 pandemic on scientists' productivity in science, technology, engineering, mathematics (STEM), and medicine fields. *Nature: Humanities and Social Sciences Communications*, **9**(434): 1-11.

Holden W., Seidler G. T., Cheah S. 2018. Sulfur speciation in biochars by very high resolution benchtop K α X-ray emission spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A: Spectroscopy, Molecular Structure, and Quantum Chemistry*, **122**(23): 5153–5161.

Ichikawa S. & Nakamura T. 2016. Solid sample preparations and applications for X-ray fluorescence analysis. In: Meyers R. A. (ed). *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation*, 1-22.

Imai S., Yamamoto Y., Yamamoto T., Kodama K., Nishimoto J., Kikuchi Y. 2018. Sulfur chemical state and chemical composition of insoluble substance in soft rime, hard rime, and snow collected in remote and rural areas in Japan using wavelength-dispersive X-ray fluorescence. *Analytical Sciences*, **34**(5): 589-598.

Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (IBICT): *Missão, área de atuação e contribuição social*. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/composicao/rede-mcti/instituto-brasileiro-de-informacao-em-ciencia-e-tecnologia>. Acesso em 05 de jun de 2022.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): *Compendium of chemical terminology*. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04803>. Acesso em 17 abr. 2023.

Issi A. 2012. Estimation of ancient firing technique by the characterization of semi-fused Hellenistic potsherds from Harabebezikan/Turkey. *Ceramics International*, **38**: 2375–2380.

Issi A., Kara A., Alp A. O. 2011. An investigation of Hellenistic period pottery production technology from Harabebezikan/Turkey. *Ceramics International*, **37**: 2575–2582.

Janssens K. & Van Grieken R. (ed). 2004. Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials. Amsterdam, Elsevier B.V., 800 p.

Jenkins R. 1999. *X-ray fluorescence spectrometry*. 2 ed. New York, Wiley-Interscience, 232p.

Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J. 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **35**(4): 397-429.

Jongh W. K. de. 1973. X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel. *X-ray spectrometry*, **2**(4): 151-158.

Kainth H. S. 2018. Effect of chemical environment on K shell emission lines of transition and post transition compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **223**: 53–61.

Kainth H. S. 2020. High-resolution atomic structures of rubidium compounds in L X-ray spectral lines: a promising exploration for chemical analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **35**: 1187-1198.

Kainth H. S., Bharti A., Khandelwal D., Singh T., Puri S. 2020. Chemical effect on $L\gamma_4$ and $L\gamma_5$ X-ray lines in thallium complexes. *Radiation Physics and Chemistry*, **176**(109088): 1-8.

Kainth H. S., Singh R., Shahi J.S., Singh T. 2017. Study of chemical shift in L_I and L_{II} X-ray emission lines in different chemical forms of ^{48}Cd and ^{50}Sn compounds using WDXRF technique. *X-Ray Spectrometry*, **47**(2):1–11.

Kaewtip C., Jarudilokkul S., Boonamnuyvitaya V. 2012. Effects of metal (Fe^{3+}), non-metal (N-S), and dye-sensitizer (PANI) dopants in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin films on methylene blue and formaldehyde degradation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **45**(12):960-967.

Kibaroglu M., Satır M., Kastl G. 2009. Petrographic and geochemical analysis on the provenance of the Middle Bronze and Late Bronze/Early Iron Age ceramics from Didi Gora and Udabno I, Eastern Georgia. *Journal of Archaeological Science*, **36**:2463–24.

Klein C. & Dutrow B. 2012. Manual de ciência dos minerais. 23 ed. Porto Alegre, Bookman, 716 p.

Koby Y., Bilgin A., Yesilkanat C. M., Bassari A., Taskin H. 2021. Trace element-based geochemical contamination characteristics and potential risks to human health: a case study from Northeast Turkey. *Environmental Geochemistry and Health*, **43**: 4959–4974.

Kumar V., Bhatti S. S., Nagpal A. K. 2021. Assessment of metal(loid) contamination and genotoxic potential of agricultural soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **81**:272–284.

Li X. & Feng L. 2012a. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment*, **47**:58-65.

Li X. & Feng L. 2012b. Geostatistical analyses and fractionation of heavy metals in urban soil from industrial district in Weinan, NW China. *Environmental Earth Sciences*, **67**:2129–2140.

Li X., Wu T., Bao H., Liu X., Xu C., Zhao Y., Liu D., Yu H. 2017b. Potential toxic trace element (PTE) contamination in Baoji urban soil (NW China): spatial distribution, mobility behavior, and health risk. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**(24):19749-19766.

Li X., Yang H., Zhang C., Zeng G., Liu Y., Xu W., Wu Y., Lan S. 2017a. Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China. *Chemosphere*, **170**:17-24.

Machado R. D. N., Rodrigues K. D. O., Barros S. S. 2021. *Diálogos sobre bibliometria e cientometria*. Salvador, Editora da Universidade Federal da Bahia, 204 p.

Malandrino M., Di Martino M., Giacomino A., Geobaldo F., Berto S., Grosa M. M., Abollino O. 2013. Temporal trends of elements in Turin (Italy) atmospheric particulate matter from 1976 to 2001. *Chemosphere*, **90**(10): 2578-2588.

Marconi M. D. A. & Lakatos E. M. 2003. Fundamentos de metodologia científica. 5 ed. São Paulo, Atlas, 311 p.

Marguí E., Zawisza B., Skorek R., Theato T., Queralt I., Hidalgo M., Sitko R. 2013. Analytical possibilities of different X-ray fluorescence systems for determination of trace elements in aqueous samples pre-concentrated with carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part B*, **88**: 192-197.

Marguí E., Queralt I., Van Grieken R. 2016. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. In: Meyers R. A. (ed). *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation*, 1-25.

Medeiros I. L. de, Vieira A., Braviano G., Gonçalves B. S. 2015. Revisão sistemática e bibliometria facilitadas por um Canvas para visualização de informação. *Revista Brasileira de Design da Informação*, **12** (1): 93-110.

Mmari A.G., Hassan H. A., Bencs L. 2020. Daytime concentrations of minor and trace elements in atmospheric aerosols at four sampling sites of Dar es Salaam, Tanzania. *Air Quality, Atmosphere & Health*, **13**:739–750.

Mugnaini R. 2013. Quarenta anos de bibliometria no Brasil: da bibliografia estatística à avaliação da produção científica nacional. In: Hayashi M. C. P. I. & Leta J. (org.). *Bibliometria e Cientometria – reflexões teóricas e interfaces*. São Carlos: Pedro e João Editores, p. 37-58.

Müller R. O. (ed). 1972. *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. New York, Plenum Press, 326 p.

Mzyk Z., Baranowska I., Mzyk J. 2002. Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, **31**(1): 39-46.

Nagata N., Bueno M. I., Peralta-Zamora P. G. 2001. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Química Nova*, **24**(4): 531-539.

- Nakayama K. & Wagatsuma K. 2016. Glass bead sample preparation for XRF. *In*: Meyers R. A. (ed). *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, [S.l, s.n.], p.1-19.
- Nehra M., Dilbaghia N., Singhal N. K., Hassand A. A., Kime K.H., Kumar S. 2019. Metal organic frameworks MIL-100(Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management. *Environmental Research*, **169**: 229–236.
- Oyedotun T. D. T. 2018. X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. *Geology, Ecology, and Landscapes*, **2**(2): 148-154.
- Ontiveros M. A. C., Fantuzzi L., Tsantini E., Florit C. M., Chávez-Álvarez E., Gandhi A. 2020. Archaeometric characterization of water jars from the Muslim period at the city of Pollentia (Alcúdia, Mallorca, Balearic Islands). *ArcheoSciences: revue d'archéométrie*, **44**(1): 7-17.
- Öz E., Baydaş E., Şahin Y. 2009. Chemical shifts of $K\alpha$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectra for oxygen compounds of Ti, Cr, Fe, Co, Cu with WDXRF. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **279**(2): 529–537.
- Özçatal M., Yaygingöl M., İssib A., Kara A., Turan S., Okyar F., Taş Ş. P., Nastova I., Grupče O., Minčeva-Šukarova B. Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (İzmir/Turkey) using multiple analytical techniques; Part II: body. *Ceramics International*, **40**: 2153-2160.
- Pekey H., Pekey B., Arslanbaş D., Bozkurt Z.B., Doğan G., Tuncel G. 2013. Source apportionment of personal exposure to fine particulate matter and volatile organic compounds using positive matrix factorization. *Water, Air & Soil Pollution*, **224**(1403): 1-11.
- Peñas-Garzón M., Gómez-Avilés A., Bedia J., Rodriguez J. J., Belver C. 2019. Effect of activating agent on the properties of TiO_2 /activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, **12**(378): 1-17.
- Pereira D. & Carneiro M. (ed). 2021. *Da teoria à prática em pesquisa nas ciências sociais aplicadas*. Ponta Grossa, Atena Editora, 421 p.
- Pellegrino Jr. D. A. 2011. *Interactive visualization systems and data integration methods for supporting discovery in collections of scientific information*. PhD Thesis, Drexel University, Philadelphia, 103 p.
- Pizzani L., Silva R. C. da., Bello S. F., Hayashi M. C. P. I. 2012. A arte da pesquisa bibliográfica na busca do conhecimento. *RDBCI: Revista Digital de Biblioteconomia e Ciência da Informação*, **10** (2): 53-66.
- Potts P. J. & West M. (ed). 2008. *Portable X-ray fluorescence spectrometry: Capabilities for in situ analysis*. Cambridge, Royal Society of Chemistry Publishing, 291 p.
- Powell K. 2016. Does it take too long to publish research? *Nature*, **530**(7589): 148-151, February.

Pritchard A. 1969. Statistical bibliography or bibliometrics. *Journal of Documentation*, **25** (4): 348-349.

Química Brasileira: *Fluorescência de raios-X e preparação de amostras no laboratório*. 2022. Disponível em: <https://marcas.quimicabrasileira.com.br/e-book-preparacao-de-amostra-para-xrf>. Acesso em: 31 out. 2022.

Ratti G. 1997. Métodos e recursos da análise química. *Revista de Arqueologia e Etnologia*, **2**: 81-88.

Remoundaki E., Papayannis A., Kassomenos P., Mantas E., Kokkalis P., Tsezos M. 2013. Influence of Saharan dust transport events on PM_{2.5} concentrations and composition over Athens. *Water, Air & Soil Pollution*, **224**(1373): 1-14.

Riccaboni M. & Verginer L. 2022. The impact of the COVID-19 pandemic on scientific research in the life sciences. *Plos One*, **17**(12): 1-16.

Rousseau R. M. 2001. Concept of the influence coefficient. *The Rigaku Journal*, **18**(1): 8-14.

Safarik I., Filip J., Horska K., Nowakova M., Tucek J., Safarikova M., Hashimoto H., Takada J., Zboril R. 2015. Magnetically-modified natural biogenic iron oxides for organic xenobiotics removal. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12**:673–682.

Shezi B., Mathee A., Cele N., Ndabandaba S., Street R. A. Occupational exposure to fine particulate matter (PM₄ and PM_{2.5}) during hand-made cookware operation: personal, indoor and outdoor levels. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **17**(20): 1-13.

Sherman J. 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, **7**: 283-306.

Shi Y. & Liu X. 2019. Research on the literature of green building based on the Web of Science: a scientometric analysis in CiteSpace (2002–2018). *Sustainability*, **11**(3716): 1-22.

Silva A. P. F. da, Nascimento A. N. do, Pinho M. A. B. de, Falk J. A. 2012. Estudo bibliométrico sobre custo em organizações da construção civil: contribuições do congresso brasileiro de custo de 1996 a 2010. In: XIX Congresso Brasileiro de Custos, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, Brasil. Disponível em: <https://anaiscbc.emnuvens.com.br/anais/issue/view/2>. Acesso em 09 de jun de 2022.

Schrijver I. de, Aramendia M., Vincze L., Resano M., Dumoulin A., Vanhaecke F. 2007. Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples. *Spectrochimica Acta Part B*, **62**: 1185–1194.

Silva C. D., G. Santana P., Paz S. P.A. 2020. Determination of La, Ce, Nd, Sm, and Gd in mineral waste from cassiterite beneficiation by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, **206**(120254): 1-7.

Sitko R., Zawisza B., Mzyk Z. 2006. Chemofiltration of mercury water samples through zinc sulfide layer and determination by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**: 13-18.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R. (8 ed). 2006. Fundamentos de química analítica. São Paulo, Cengage Learning, 1069 p.

Suela S. C., Moreto E. R., de Freitas R. R. 2021. Bibliometria e seus métodos de pesquisa: um estudo nas bases de dados Scopus e Web of Science. *Revista FSA*, **18** (6): 151-168.

Sverchkov I. P., Gembitskaya I. M., Povarov V. G., Chukaeva M. A. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis. *Talanta*, **252** (123820): 1-8.

Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M., Czech K., Banas D., Kubala-Kukus A., Stabrawa I. 2015. The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. *Journal of Molecular Structure*, **1084**:16–22.

Tague-Sutcliffe J. 1992. An introduction to informetrics. *Information Processing & Management*, **28** (1): 1-3.

Traill R. J. & Lachance G. R. 1965. A new approach to X-ray spectrochemical analysis. *Geological Survey of Canada: Department of Mines and Technical Surveys*, (Paper 64-65): 1-22 p.

Treinta F. T., Farias Filho J. R., Sant'Anna A. P., Rabelo L. M. 2014. Metodologia de pesquisa bibliográfica com a utilização de método multicritério de apoio à decisão. *Production*, **24** (3): 508-520.

Van Grieken R. E. & Markowicz A. A. 2002. *Handbook of X-ray spectrometry*. 2 ed. New York, Marcel Dekker, 1570 p.

Vanti N. A. P. 2002. Da bibliometria à webometria: uma exploração conceitual dos mecanismos utilizados para medir o registro da informação e a difusão do conhecimento. *Ciência da Informação*, **31** (2): 152-162.

Vendemiatto M.A. &ENZWEILER J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by x-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**(2-3): 283-291

Willis J., Tuner K., Pritchard G. (ed). 2011. *XRF in the workplace: A guide to practical XRF Spectrometry*. Sydney, PANalytical Australia, 250 p.

World Health Organization (WHO): *Coronavirus disease (COVID-19) pandemic*. 2023. Disponível em: <https://www.who.int/europe/emergencies/situations/covid-19>. Acesso em 12 abr. 2023.

Yang J., Cheng C., Shen S., Yang S. 2017. Comparison of complex network analysis software: Citespace, SCI 2 and Gephi. In: IEEE 2nd International Conference on Big data analysis (ICBDA), p. 169-172. DOI: 10.1109/ICBDA.2017.8078800.

Xue D.S., Su B.X., Zhang D. P., Liu Y. H., Guo J.J., Guo Q., Sune J.F., Zhang S.Y. 2020. Quantitative verification of 1:100 diluted fused glass beads for X-ray fluorescence analysis of geological specimens. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **35**: 2826-2833.



Ministério da Educação
Universidade Federal do Pará
Sistema de Bibliotecas

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO E DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO EXCLUSIVA PARA
PUBLICAÇÃO DIGITAL NO PORTAL INSTITUCIONAL DE ACESSO ABERTO DA UFPA**

1. Tipo de documento: () TCC³ () TCCE⁴ (x) Dissertação () Tese () Artigo Científico () Livro () Capítulo de Livro () Trabalho Apresentado em evento

2. Informações sobre a obra:

Autor: Rebeca Soares Castanho

RG: 6983900 CPF: 022.605.962-66 E-mail: rebecastanho@gmail.com

Telefone: (91) 98041-0846 Curso/Programa: Mestrado / PPGG

Orientador: Simone Patrícia Ananha da Paz Coorientador: _____

Título do documento:

"Uma análise de cluster via CiteSpace a propósito da espectrometria WDXRF para geocientistas (2001-2021)"

Data da defesa: 26/07/2023 Área do Conhecimento: Geoquímica e Petrologia

Agência de Fomento (se houver): CNPq

3. Informação de disponibilização do documento:

Restrição para publicação: () Total () Parcial (x) Sem restrição

Justificativa de restrição total*: _____

Em caso de restrição parcial, especifique os capítulos restritos: _____

A partir de qual data esse documento poderá ser disponibilizado: 13 / 10 / 2023

4. Permissões⁵

Permite o uso comercial da obra? () Sim (x) Não / Permitir modificações na obra? () Sim (x) Não

O documento está sujeito a patentes? () Sim (x) Não

5. T&D defendidas fora da instituição

É Tese ou Dissertação defendida fora da UFPA? () Sim (x) Não

Belém, 13 de outubro de 2023

Local e Data

Rebeca Soares Castanho

Assinatura do autor

³ Trabalho de Conclusão de Curso

⁴ Trabalho de Conclusão de Curso em Especialização

⁵ Creative Commons Internacional 4.0



Ministério da Educação
Universidade Federal do Pará
Sistema de Bibliotecas

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

Autor: Rebeca Soares Castanho
CPF: 022.605.962-66 Matrícula: 201905770004
Telefone (91) 98041-0846 e-mail: rebecastanho@gmail.com
Curso/Programa: Mestrado / Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica
Orientador: Simone Patrícia Jnanha da Paz
Coorientador: _____
Data da Defesa: 26/07/2023
Título/Subtítulo: "Uma análise de cluster via CiteSpace a propósito da espectro-
metria WDXRF para geocientistas"
Tipo do documento: () TCC¹ () TCCE² (☒) Dissertação () Tese () Artigo Científico
() Livro () Capítulo de livro () Outro: _____

Declaro que, para os devidos fins, o presente trabalho é de minha autoria e que estou ciente:

- Dos Artigos 297 a 299 do Código Penal, Decreto-Lei n. 2.848 de 7 de dezembro de 1940;
- Da Lei n. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre os Direitos Autorais;
- Do Regimento Interno da Universidade Federal do Pará;
- Da lei 12.527 de novembro de 2011, que trata da Lei de Acesso à Informação;
- Da utilização da licença pública internacional *Creative Commons 4.0*;
- Que plágio consiste na reprodução de obra alheia e submissão da mesma como trabalho próprio ou na inclusão, em trabalho próprio, de ideias, textos, tabelas ou ilustrações transcritos de obras de terceiros sem a devida e correta citação referencial.

Rebeca Soares Castanho

Autor

Belém, 13 de outubro de 2023

Local e Data

¹ Trabalho de Conclusão de Curso

² Trabalho de Conclusão de Especialização