

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DEBORAH CRISTINA CROMINSKI DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM AMOSTRAS DE SOLO UTILIZANDO EXTRAÇÃO ASSISTIDA
POR ULTRASSOM E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

DISSERTAÇÃO

**PONTA GROSSA
2018**

DEBORAH CRISTINA CROMINSKI DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM AMOSTRAS DE SOLO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR
ULTRASSOM E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Simone Delezuk Inglez

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

PONTA GROSSA

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta
Grossa n.62/18

S586 Silva, Deborah Cristina Crominski da

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo utilizando
extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica. / Deborah
Cristina Crominski da Silva. 2018.

147 f.; il. 30 cm.

Orientadora: Prof. Dra. Simone Delezuk Inglez

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

1. Solos - Amostragem. 2. Toxicologia ambiental. 3. Extração (Química). 4. Ultrassom.
5. Espectroscopia de absorção atômica. I. Inglez, Simone Delezuk. II. Chaves, Eduardo
Sidinei. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 660.2

Elson Heraldo Ribeiro Junior. CRB-9/1413. 20/12/201



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº 01/2018

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO UTILIZANDO EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

por

Deborah Cristina Crominski da Silva

Esta dissertação foi apresentada às 10:00 do dia 14 de dezembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, com área de concentração em Desenvolvimento de Processos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Vanessa Egéa dos Santos (UEPG)

Prof. Dra. Simone Delezuk Inglez (UTFPR)
Orientador

Prof. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
(UTFPR)

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves (UFSC)
Coorientador

Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi (UTFPR)
Coordenadora do PPGEQ

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE
REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR –CÂMPUS PONTA GROSSA

Dedico esta dissertação aos meus pais que
com muita luta me proporcionaram a
possibilidade de seguir meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me guiar pelos mais difíceis caminhos;

Minha família, pelo apoio sempre dado com muito amor e dedicação em todas as minhas decisões, pela paciência e compreensão nos inúmeros momentos em que não pude estar fisicamente presente;

Meu noivo Yago Medeiros Vieira, pelo carinho durante essa jornada, pela coragem e amor caminhando juntos em busca de nossos sonhos com todos os desafios que decidimos percorrer pela nossa vida;

Minha gratidão não tem limites para meus queridos orientadores Prof. Dra. Simone Delezuk Inglez e Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves pela orientação sempre dada com muita sabedoria tornando este trabalho a minha realização profissional, amizade e confiança em mim depositada para realização desta pesquisa, e pelo apoio desmedido aos meus planos futuros;

Meu estimado aluno de iniciação científica Fabiano Piechontcoski, pelo apoio e amizade, pelas imensuráveis horas que me auxiliou nas análises em laboratório e fora da Universidade;

Ms. Klaiani Bez Fontana, por todo conhecimento sempre transmitido com muito amor e dedicação, fundamental no progresso e conclusão deste trabalho;

José Alfredo Santos, pelo fornecimento das amostras de solo que foram empregadas na etapa de aplicação do método desenvolvido;

Prof. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por me receber em seu laboratório para realização da moagem das amostras;

Prof. Dra. Erica R. L. R. Watanabe e Prof. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos, por aceitarem o convite de compor a banca examinadora;

Meus colegas do Laboratório de Métodos Instrumentais, pela amizade, companheirismo, suporte emocional e sabedoria;

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo apoio financeiro que proporcionou concluir esta pesquisa com sucesso antes do tempo previsto;

E por fim, a todos os colegas, amigos e professores que contribuíram de alguma forma para a conclusão de meu mestrado em Engenharia Química;

Muito obrigada.

*Sua tarefa é descobrir o seu trabalho e então,
com todo o coração, dedicar-se a ele. (Buda)*

RESUMO

SILVA, Deborah Cristina Crominski da. **Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo por extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica**. 2018. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Esse estudo propôs um método simples e efetivo para determinação de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo aplicando a extração assistida por ultrassom e a espectrometria de absorção atômica (HG-AAS para As total e FAAS para os demais elementos). O delineamento composto central foi utilizado para determinar as condições operacionais para a geração de hidretos em que se tinha por objetivo a obtenção da maior absorvância para determinação de As total. Concluiu-se que a aplicação de 0,36% m v⁻¹ NaBH₄ em 0,05% m v⁻¹ NaOH como agente redutor e 10% v v⁻¹ HCl como agente carreador são as condições ótimas para determinação de As total por HG-AAS. Extração assistida por ultrassom foi aplicada para determinar os elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo. Os parâmetros de concentração dos ácidos que compuseram a solução extratora e o tempo de extração foram otimizados a partir do planejamento fatorial completo. 0,1 g de amostra de solo e 2 mL de solução contendo 3,00, 3,60 e 2,78 mol L⁻¹ de HCl, HNO₃ e HF, respectivamente, em um tempo de extração de 60 min foram determinados como condições ótimas na obtenção de Al, Cd, Cu, Ni e Zn. As condições ótimas para determinação de As total consistiram na aplicação de 2 mL de HCl concentrado (12,08 mol L⁻¹). O método foi validado a partir da análise de amostras de referência com concentrações certificadas dos analitos em estudo *BCR-142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002a* e *RS-3* com *Student t-test* em 95% de nível de confiança. Os limites de detecção foram de 0,23 mg g⁻¹ para Al e 0,25; 1,30; 1,61; 1,77 e 7,39 µg g⁻¹ para As total, Zn, Cd, Cu e Ni, respectivamente. A extração assistida por ultrassom provou ser uma técnica simples, rápida e eficiente de pré-tratamento de amostra para determinação de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo. A concentração dos elementos potencialmente tóxicos estudados foram avaliadas em oito sítios com solos caracterizados como solos de agricultura e de mata nativa das cidades de Ponta Grossa e Guarapuava, Paraná, Brasil a partir da comparação com os valores de referência estipulados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, e concluíram que alguns solos de mata nativa possuíam valores acima do estipulado como prevenção de poluição para As total e Cu, respectivamente. Nenhum dos sítios apresentaram valores acima do permitido para solos de agricultura. Adicionalmente, os parâmetros índice de geoacumulação, fatores de enriquecimento e contaminação e índice de carga poluente foram estimados para os solos de áreas agrícolas para determinar o grau de contaminação do sítio devido à ação antropogênica. Concluiu-se que os sítios estudados são classificados como não poluídos a moderadamente poluídos, com baixo a nulo enriquecimento pelos elementos estudados.

Palavras-chave: Solo. Extração assistida por ultrassom. FAAS. HG-AAS. Análises ambientais.

ABSTRACT

SILVA, Deborah Cristina Crominski da. **Determination of potentially toxic elements in soil samples by ultrasound-assisted extraction and atomic absorption spectrometry.** 2018.

146p. Thesis (Master's Degree in Chemical Engineering) – Federal University of Technology - Paraná. Ponta Grossa, 2018.

This study proposed a simple and effective method for determination of total As, Al, Cd, Cu, Ni and Zn in soil samples, associating ultrasound-assisted extraction and atomic absorption spectrometry (HG-AAS and FAAS). The factorial design was applied to determine the hydride generation conditions for total As determination, which concluded that the application of 0.36% $m\ v^{-1}$ $NaBH_4$ in 0.05% $m\ v^{-1}$ NaOH as reducing agent and 10% $v\ v^{-1}$ HCl as carrier agent greatly improved the absorbance obtained for total As determination in HG-AAS. Ultrasound-assisted extraction was applied to determine potentially toxic elements in soil samples. Parameters of acids concentration in extraction solvent and extraction time were evaluated using a central composite design to establish the best conditions. 0.1 g of soil sample in 2 mL containing 3.00, 3.60 and 2.78 $mol\ L^{-1}$ of HCl, HNO_3 and HF, respectively, at 60 min of extraction time were determined as optimal conditions for determination of Al, Cd, Cu, Ni and Zn. Total As was determined using 0.1 g of soil sample in 2 mL of 12.08 $mol\ L^{-1}$ HCl. Method accuracy was determined by analysis of certified soil samples *BCR-142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002a* and *RS-3* with *Student t-test* at 95% confidence level. Detection limites were 0.23 $mg\ g^{-1}$ for Al and 0.25, 1.30, 1.61, 1.77 and 7.39 $\mu g\ g^{-1}$ for total As, Zn, Cd, Cu e Ni, respectively. Ultrasound-assisted proved to be a simple and straightforward pretreatment technique to determine the concentrations of total total As, Al, Cd, Cu, Ni and Zi in soil samples. Eight sites characterized as agricultural and native forest areas of Ponta Grossa and Guarapuava cities, Parana State, Brazil were assessed for the studied elements by comparison to the reference values for trace elements provided by the Brazilian National Environment Council, concluding that the native forest areas of sites 2, 5, 6 e 7 and 3, 4 e 8 present soils of native forest with levels of total As and Cu, respectively, above the limits considered of prevention. None of the sites were above the agricultural area limit. In addition, geoaccumulation index, enrichment and contamination factors, and pollution load index were calculated for soils from agricultural areas in order to determine the degree of the contribution from anthropogenic sources for metal concentrations, which concluded that all sites were unpolluted to moderately polluted and none or minor enrichment due to antropogenic activities were noticed.

Keywords: Soil. Ultrasound-assisted extraction. FAAS. HG-AAS. Environmental analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do processo de cavitação da ocasionado pelo ultrassom.	33
Figura 2 – Diagrama representativo de um espectrômetro de absorção atômica.....	35
Figura 3 – Mapa esquemático das regiões do estado do Paraná nas quais os teores de elementos potencialmente tóxicos foram avaliados.	76
Gráfico 1 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.	50
Gráfico 2 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl e HNO ₃) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.	55
Gráfico 3 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO ₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al em amostras de solo.....	62
Gráfico 4 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO ₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Zn em amostras de solo.	63
Gráfico 5 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO ₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cd em amostras de solo.....	64
Gráfico 6 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO ₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cu em amostras de solo.....	65
Gráfico 7 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO ₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Ni em amostras de solo.....	65
Gráfico 8 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido clorídrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.	70
Gráfico 9 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido nítrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.	70
Gráfico 10 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido fluorídrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.....	71
Gráfico 11 – Faixa de condição ótima obtido para tempo de extração no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.	71
Gráfico 12 – Determinação dos teores de arsênio inorgânico total em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	79

Gráfico 13 – Determinação dos teores de alumínio em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	80
Gráfico 14 – Indicação dos teores de cádmio em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	81
Gráfico 15 – Determinação dos teores de cobre em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	82
Gráfico 16 – Determinação dos teores de níquel em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	83
Gráfico 17 – Determinação dos teores de zinco em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.	83
Gráfico 18 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 1 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	85
Gráfico 19 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 2 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	86
Gráfico 20 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 3 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	87
Gráfico 21 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 4 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	88
Gráfico 22 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 5 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	89
Gráfico 23 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 6 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	89
Gráfico 24 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 7 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	90
Gráfico 25 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 8 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.....	91
Gráfico 26 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional de todos os sítios estudados pelo parâmetro PLI.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores orientadores de qualidade para solo visando a prevenção e investigação de contaminação por elementos potencialmente tóxicos determinados pela legislação brasileira.	27
Tabela 2 – Valores críticos de fitotoxicidade para os elementos em estudo.	28
Tabela 3 – Graus de contaminação do solo determinados pelo Índice de Geoacumulação (I_{geo}).	28
Tabela 4 – Níveis de contaminação do solo determinados pelo fator de enriquecimento (EF).	29
Tabela 5 – Níveis de contaminação do solo determinados pelo fator de contaminação (CF).	30
Tabela 6 – Extração assistida por ultrassom para determinação de analitos diversos em diferentes tipos de amostras.	35
Tabela 7 – Espectrometria de absorção atômica para determinação de analitos diversos em diferentes tipos de amostras.	36
Tabela 8 – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 700 (Perkin Elemer) para determinação de Al, Cu, Cd, Ni e Zn em amostras de solo.	41
Tabela 9 – Relação entre as variáveis reais e os níveis codificados do planejamento experimental da otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.	44
Tabela 10 – Planejamento fatorial completo 2^3 com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.	45
Tabela 11 – Relação entre as variáveis reais e seus níveis codificados do planejamento experimental da otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.	46
Tabela 12 – Planejamento fatorial completo 2^3 com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.	46
Tabela 13 – Relação entre as variáveis reais e seus níveis codificados do planejamento experimental da otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.	47
Tabela 14 – Planejamento fatorial completo 2^4 com 8 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.	47
Tabela 15 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para o sinal analítico na determinação do elemento As.	49
Tabela 16 – Tabela ANOVA para o planejamento fatorial completo para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As, com nível de confiança de 95%.	52
Tabela 17 – Faixas de concentrações ótimas determinadas em análise às superfícies de resposta e contorno e valores críticos para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As, com nível de confiança de 95%.	53
Tabela 18 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.	54

Tabela 19 – Tabela ANOVA para o planejamento fatorial completo aplicado para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo, com nível de confiança de 95%.....	57
Tabela 20 – Faixas de concentrações ótimas determinadas em análise às superfícies de resposta e contorno e valores críticos obtidos para otimização das condições do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.	57
Tabela 21 – Resultados obtidos (média ± desvio padrão, n=3, 95% de confiança) e valores certificados para o analito em estudo nas amostras de solo <i>BCR-142, Clay Soil I, RM-Agro E2002-a</i> nas condições ótimas.....	59
Tabela 22 – Parâmetros de mérito obtidos para determinação de As total em amostras de solo por extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos.....	59
Tabela 23 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.....	61
Tabela 24 – Tabela ANOVA para os planejamentos fatoriais completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo, com nível de confiança de 95%.....	68
Tabela 25 – Resultados obtidos (média ± desvio padrão, n=3, 95% de confiança) e valores certificados para os analitos em estudos nas amostras de solo <i>BCR-142, Clay Soil I, RM-Agro E2002-a e RS-3</i>	72
Tabela 26 – Parâmetros de mérito obtidos para determinação dos elementos Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo por extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

Al	Alumínio
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
As	Arsênio
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BCR 142	<i>Sandy Light Soil Certified Reference Material</i>
C ₆ H ₈ O ₆	Ácido ascórbico
Cd	Cádmio
<i>Clay Soil I</i>	<i>Quality Control Material LGCQC 3004</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	Cobre
DES	Solvente eutético profundo
DMA	Ácido dimetilarsínico
EF	Fator de enriquecimento de elementos-traço
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
F _D	Fator de diluição
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HG-AAS	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>
HNO ₃	Ácido nítrico
KI	Iodeto de potássio
LOD	<i>Limite of Detection</i>
LOQ	<i>Limit of Quantification</i>
MMA	Ácido monometilarsônico
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
<i>RM-Agro E2002a</i>	<i>Material de Referência Solo Embrapa</i>
RS-3	<i>Robin Test River Sediment Sample</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
VRQ	Valores de referência de qualidade
Zn	Zinco

LISTA DE EQUAÇÕES

Abs	Absorvância
B_n	Valor de antecedente geoquímico do elemento n (mg g^{-1})
B_r	Valor de antecedente geoquímico elemento r de referência (mg g^{-1})
CF	Fator de contaminação
C_{FAAS}	Concentração do elemento na solução determinado por FAAS (mg L^{-1})
C_{HG-AAS}	Concentração do elemento na solução determinado por HG-AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C_n	Concentração do elemento n no solo (mg g^{-1})
C_r	Concentração do elemento r de referência no solo (mg g^{-1})
F_D	Fator de diluição
I_{geo}	Índice de geoacumulação
m_{solo}	Massa de solo pesada para realizar o procedimento de extração (g)
MQ_{Ep}	Média quadrática do erro puro
MQ_{Faj}	Média quadrática da falta de ajuste
MQ_R	Média quadrática da regressão
MQ_r	Média quadrática dos resíduos
p	Número de elementos determinados para cada sítio estudado
PLI	Índice de carga poluente
V_f	Volume final da solução em que o elemento se encontra (L)
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO	19
2.1.1	Alumínio	20
2.1.2	Arsênio	21
2.1.3	Cádmio.....	23
2.1.4	Cobre.....	24
2.1.5	Níquel.....	24
2.1.6	Zinco	25
2.2	AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS.....	27
2.3	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO.....	32
2.3.1	Extração Assistida por Ultrassom	32
2.3.2	Espectrometria de Absorção Atômica	35
2.3.2.1	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.....	37
2.3.2.2	Espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos.....	37
	Parte I - Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo aplicando a extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica	39
1	OBJETIVOS.....	39
2	METODOLOGIA.....	40
2.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	40
2.1.1	Determinação de As Total por HG-AAS.....	40
2.1.2	Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn por FAAS.....	40
2.2	REAGENTES.....	41
2.2.1	Determinação de As Total.....	41
2.2.2	Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn.....	42
2.3	AMOSTRAS DE SOLO	42
2.4	PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM AMOSTRAS DE SOLO	42
2.4.1	Determinação de As Total em Amostras de Solo.....	42
2.4.2	Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn.....	43
2.5	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA GERAÇÃO DE HIDRETOS (HG-AAS) PARA DETERMINAÇÃO DE As TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO	44
2.6	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	45
2.6.1	Determinação de As Total em Amostras de Solo.....	45
2.6.2	Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em Amostras de Solo.....	46
2.7	PARÂMETROS DE MÉRITO E VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE As TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO	49
3.1.1	Otimização dos Parâmetros para Geração de Hidretos (HG-AAS).....	49

3.1.1.1	Efeitos das variáveis estudadas na absorvência de determinação de As por HG-AAS	50
3.1.1.2	Determinação das condições ótimas de operação	51
3.1.2	Otimização do Método de Extração Assistida por Ultrassom	54
3.1.2.1	Efeitos das variáveis estudadas na concentração obtida de As total por extração assistida por ultrassom	55
3.1.2.2	Determinação das condições ótimas de operação	56
3.1.3	Parâmetros de Mérito e Verificação da Exatidão do Método Proposto	58
3.2	DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Ni e Zn EM AMOSTRAS DE SOLO	60
3.2.1	Otimização dos Parâmetros do Processo de Extração Assistida por Ultrassom	60
3.2.1.1	Efeitos das variáveis estudadas nas concentrações obtidas dos elementos por extração assistida por ultrassom	62
3.2.1.2	Determinação das condições ótimas de operação	67
3.2.2	Parâmetros de Mérito e Verificação da Exatidão do Método Proposto	72
4	CONCLUSÃO	74
Parte II - Avaliação ambiental dos teores de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn de solos destinados à agricultura convencional e mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, Paraná		
1	OBJETIVOS	75
2	METODOLOGIA	76
2.1	AMOSTRAS DE SOLO	76
2.2	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO	77
2.3	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS SOLOS DE AGRICULTURA CONVENCIONAL DE REGIÕES DO ESTADO DO PARANÁ	77
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1	COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DOS ELEMENTOS E A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	79
3.2	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE SOLOS MOBILIZADOS POR AÇÕES ANTROPOGÊNICAS	84
4	CONCLUSÃO	93
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização dos parâmetros para geração de hidretos da espectrometria de absorção atômica para determinação das condições em que o sinal analítico do As é maximizado	105
	APÊNDICE B - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo	110
	APÊNDICE C - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de metais em amostras de solo	115

APÊNDICE D - Resultados da aplicação analítica realizada para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, no estado do Paraná.....	142
ANEXO A - Características das amostras de solo aplicadas na Parte II	146

1 INTRODUÇÃO

O solo, considerado um recurso não renovável (DOULA; SARRIS, 2016), possui naturalmente a presença de elementos metálicos e semi-metálicos devido à decomposição dos minerais das rochas na formação do solo. No entanto, a presença destes elementos em excesso é caracterizada como contaminação, principalmente se é proveniente da disposição inadequada de resíduos industriais (ALLOWAY, 1995) ou da atividade de segmentos industriais como metalúrgica, queima de resíduos sólidos, uso de lodo de esgoto, fertilizantes e pesticidas e entre outros (WANG; CHEN, 2006).

A prática agrícola é uma das principais fontes antropogênicas de contaminação do solo, visto que o crescimento da população mundial demanda pelo aumento da produção de alimentos (ABDULLAHI, 2015). Para atingir tal objetivo, a aplicação intensiva de fertilizantes minerais (N-P-K), lodo de esgoto e pesticidas aumentou consideravelmente, resultando em altos níveis de elementos potencialmente tóxicos e contaminantes orgânicos em solos agrícolas (CACHADA et al, 2018; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), uma vez que frequentemente os agroquímicos não são constituídos apenas dos elementos e nutrientes necessários crescimento das plantas, mas também de contaminantes (ABDULLAHI, 2015). Além disso, os elementos potencialmente tóxicos quando depositados no solo podem possuir mobilidade dependendo da forma em que se encontram no solo, ocasionando em absorção e distribuição para as plantas cultivadas no solo contaminado (AHMAD et al, 2015).

A exposição dos organismos vivos às substâncias potencialmente tóxicas que incluem os elementos metálicos e semi-metálicos, como As, Cd, Ni e Pb por exemplo, são inevitáveis em alguns níveis, visto que estes ocorrem naturalmente. No entanto, a toxicidade ocorre pelo aumento da concentração dessas substâncias, que normalmente são acumuladas no organismo e podem ocasionar câncer, doenças respiratórias e cardiovascular, entre outros (KLAASSEN, 2008).

Os métodos frequentemente utilizados para determinação de teores totais de elementos em amostras de solo envolvem a extração do analito da amostra e posterior determinação a partir de técnicas analíticas espectrométricas, que dentre estas se destacam a espectrometria de absorção atômica e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. O pré-tratamento de amostras de solo para determinação de teores totais de metais é realizado convencionalmente pela digestão ácida (BETTINELLI et al, 2000). Entretanto, a digestão ácida é um método laborioso com elevado tempo de processo, além de exigir a utilização de elevadas

quantidades de ácidos concentrados e reagentes perigosos. A digestão ácida em sistema aberto ainda conta com o perigo de perda de amostra (TADEO et al, 2009).

Atualmente, o compromisso com o meio ambiente e a necessidade de celeridade e máxima certeza na obtenção de resultados analíticos ambientais é, de fato, extremamente importante. Dessa forma, o pré-tratamento de amostras que antecede a determinação por quaisquer técnicas analíticas é fundamental na eficiência e rapidez da determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras, e as técnicas convencionais falham na obtenção rápida dos resultados analíticos.

Face a problemática dos procedimentos convencionais de pré-tratamento de amostra e visando máxima eficiência, rapidez e simplicidade na determinação de elementos em amostras de solo, a extração assistida por ultrassom se destaca por ser um procedimento de extração simples, ambientalmente correto e economicamente viável em relação ao método convencional de digestão ácida. O destaque da técnica é principalmente devido à diminuição de três fatores principais: tempo de processo, emprego de reagentes perigosos e quantidade de amostra necessária (RUTKOWSKA et al, 2017). Além disso, a extração assistida por ultrassom é eficiente para determinação de metais por várias técnicas analíticas, dentre elas a espectrometria de absorção atômica, que permite determinações analíticas com pré-tratamento mínimo da amostra (BENDICHO; LAVILLA, 2013).

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver métodos simples, efetivos e sensíveis que possibilitem a determinação de elementos potencialmente tóxicos (As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn) em amostras de solo utilizando a extração assistida por ultrassom e a espectrometria de absorção atômica. A otimização do método proposto foi realizada a partir da otimização multivariada. Posteriormente, sítios que incluíram áreas de agricultura convencional e de mata nativa de regiões das cidades de Ponta Grossa e Guarapuava do Estado do Paraná foram avaliados quanto à concentração de elementos potencialmente tóxicos.

Para atingir tal objetivo, este trabalho foi dividido em duas partes. A Parte I compreende os desenvolvimentos dos métodos de extração assistida por ultrassom para determinação dos teores totais de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo. A Parte II abrange a aplicação do método proposto em amostras de solo reais destinados à agricultura convencional e de mata nativa adjacente a estas áreas, bem como avaliação dos teores totais dos elementos estudados nos solos de acordo com a legislação brasileira e com parâmetros que avaliam a ação antropogênica no solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO

O solo é resultado da interação dinâmica entre a geologia, a água, o ar, e os organismos vivos ao longo do tempo – décadas ou milhares de anos, e, portanto, considerado um recurso natural não renovável (DOULA; SARRIS, 2016). Dessa forma, o solo origina-se do intemperismo – processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas (CAPUTO, 1988).

Os processos mecânicos (ou físicos) de intemperismo são responsáveis pela expansão ou contração das rochas, causando fraturas entre elas. Já os processos químicos são causados pela decomposição das rochas em solo a partir da reação dos minerais com o ar atmosférico, os gases resultantes da atividade biológica e a água (FINCH et al, 2014).

Provavelmente os processos mais significantes da formação do solo são os processos mecânicos e químicos do intemperismo. No entanto, esses processos não são capazes de promover o transporte de matéria, sendo resultado da ação da gravidade, água, vento ou movimento do gelo (BELL, 1992).

Em uma definição generalizada, a formação do solo é dita dinâmica e em função de cinco fatores principais: rocha de origem, biota, clima, geografia e tempo (CAPUTO, 1988). Os fatores de rocha de origem, biota, clima e geografia são responsáveis pela natureza e pelas condições nas quais o solo é formado, determinando também quais as propriedades que o solo terá, e o tempo é a chave na formação do solo, podendo ser de milhares de anos (SINGER, 2005). O tipo de rocha de origem influencia na principalmente na textura e nas propriedades físicas do solo, tais como movimento de água, composição mineral, vegetação nativa e entre outros (DOULA; SARRIS, 2016). Segundo os autores Finch et al (2014), as principais rochas de origem são: rochas ígneas como granito e basalto, rochas metamórficas como mármore e ardósia, rochas sedimentares e rochas compostas basicamente de carbonato de sódio, formadas a partir de conchas e esqueletos de animais marinhos.

Os elementos potencialmente tóxicos são ocorrem naturalmente nos solos, e as concentrações de um elemento resultante de “processos naturais e sem a influência de atividades antropogênicas são referidos como antecedentes geoquímicos” (PATINHA et al, 2018). O excesso desses elementos é caracterizado como contaminação quando tem por origem as más práticas humanas, como a disposição inadequada de resíduos industriais (ALLOWAY, 1995).

Três principais fontes são responsáveis pela presença de elementos potencialmente tóxicos no solo: litogênica, na qual os elementos são pertencentes da matéria original da litosfera; pedogênica, na qual os elementos são de fonte litogênica, porém são formas alteradas devido às transformações do solo; e por fim antropogênica, resultante do depósito destes elementos por atividades humanas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Segundo os autores Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), a presença em excesso de elementos no solo frequentemente estão associadas a fontes antropogênicas, pois naturalmente esse excesso não ocorre. As fontes antropogênicas de contaminação do solo por elementos tóxicos podem ser provenientes de atividades industriais como metalúrgica, plantas químicas e indústria aeroespacial, agroindústria, como uso de lodo de esgoto, fertilizantes e pesticidas; geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, da planta nuclear e queima de resíduos sólidos, além de outros segmentos (WANG; CHEN, 2009; NICHOLSON et al, 2003; VEGLIÓ et al, 2003).

A contaminação do solo por elementos potencialmente tóxicos ocorre também pelo descarte inadequado de efluentes contendo estes elementos, que são adsorvidos pelos componentes do solo e podem então ser re-adsorvidos por meio da ingestão de alimentos cultivados no solo contaminado (CHOY; MCKAY, 2005). Segundo Klaassen (2008), algumas plantas não apresentam sinais de toxicidade pela presença de substâncias como arsênio, cádmio e cobre, mas os níveis presentes podem estar acima do permitido para o consumo de seres humanos. Além disso, pode haver contaminação dos animais que são consumidos por seres humanos se estes consumirem plantas com níveis inadequados de elementos tóxicos. Dessa forma, os autores Patinha et al (2018) citam os elementos potencialmente tóxicos arsênio, cádmio, cobre, níquel e zinco como elementos de cautela, visto que normalmente estes elementos são acumulados nos organismos vivos e podem ocasionar efeitos adversos em seres humanos como câncer, doenças respiratórias e cardiovascular, disfunções hepáticas e neurológicas, e entre outros (KLAASSEN, 2008).

2.1.1 Alumínio

O alumínio é um dos elementos mais abundantes da superfície terrestre devido aos processos naturais (COLEMAN et al, 2018), como o de decomposição das rochas, que apresentam teores de Al entre 0,45 e 10% (KABATA-PENDIAS, 2000) e geralmente está presente no solo na forma inofensiva de aluminossilicatos (SINGH et al, 2017), não caracterizando o elemento como potencialmente tóxico. O alumínio pode ser considerado um

elemento de referência para análise do solo, visto que é abundante, e sua determinação em solos é útil na obtenção de valores de antecedentes geoquímicos (LI et al, 2013).

Como o alumínio faz parte da composição do solo devido à decomposição das rochas, a toxicidade do alumínio no solo é dada apenas pela presença do íon Al^{3+} , que é favorecida em pH mais ácido ($< pH 5$). A diminuição do pH ocasiona na solubilização do íon Al^{3+} no solo, podendo chegar a níveis tóxicos para algumas plantas, visto que o íon Al^{3+} compete muito ativamente com outros cátions, diminuindo a fertilidade do solo (KABATA-PENDIAS, 2000).

A acidez do solo causa inibição do crescimento da raiz das plantas, dificultando a absorção de nutrientes e água, visto que interfere diretamente com a expansão da membrana celular e da membrana plasmática (JONES; RYAN, 2017). As fontes antropogênicas que causam a diminuição do pH do solo compreendem principalmente práticas agrícolas inadequadas, como a lixiviação intensificada de cátions, chuvas ácidas e entre outros (SINGH et al, 2017).

A exposição humana ao alumínio pode ocorrer pela digestão de plantas, animais, e até mesmo resquícios de solo, pelo contato com a pele e inalação (ATSDR, 2008a), sendo que efeitos tóxicos são observados com a exposição a altas concentrações de alumínio. Estudos não são conclusivos em relacionar a doença de Alzheimer ou o câncer de mama com a intoxicação crônica pelo elemento (HARTWIG; JAHNKE, 2017; EXLEY, 2016).

2.1.2 Arsênio

O arsênio é considerado pela lista de prioridades para substâncias potencialmente tóxicas disponibilizada por ATSDR (2017) como a substância que merece maior atenção devido à sua toxicidade e potencial para exposição humana. Apresentando forte habilidade de oxidação que aumenta a capacidade catiônica, o arsênio forma compostos de ligações covalentes, que podem ser compostos orgânicos como o ácido monometilarsênico (MMA) e ácido dimetilarsênico (DMA) que são formados a partir de grupos metilados, ou compostos inorgânicos, como o arsênio trivalente e pentavalente – arsenito e arseniato respectivamente, e os compostos inorgânicos são os encontrados com maior facilidade na natureza. Além disso, os compostos orgânicos são menos tóxicos que os inorgânicos, e dentre estes cita-se o arsenito que é de 25 à 60 vezes mais tóxico que sua oxidação pentavalente, o arseniato. (FLORA, 2015).

A exposição aos compostos tóxicos formados por arsênio pode ocorrer pela digestão, pelo contato com a pele e inalação, sendo que a intoxicação crônica por arsênio geralmente se

dá por meio do contato com a pele e a absorção de 80 a 90% dos compostos após a exposição ocorre no sistema gastrointestinal, distribuindo por todo o corpo (KLAASSEN, 2008).

Os efeitos colaterais da exposição aos compostos inorgânicos de arsênio incluem sintomas cardiovasculares, dermatológicos, gastrointestinais, neurológicos e respiratórios, além de, se ingerido em altas doses, pode ser fatal (ATSDR, 2007). Adicionalmente, os alguns compostos orgânicos e principalmente inorgânicos aumentam o risco de câncer e mutações genéticas, visto que estes compostos são muito potentes no início do estresse oxidativo das células e dessa forma podem modular as vias de sinalização celular, causando o desequilíbrio e o desencadeamento de transformações celulares (MAITI, 2015).

As concentrações de arsênio que ocorrem naturalmente variam de acordo com o tipo de solo. No entanto, as concentrações de solo argiloso costumam ser mais elevadas que do restante, provavelmente devido à presença em maior quantidade de compostos como minerais de sulfetos, óxidos, argilas e matéria orgânica (FLORA, 2015). A problemática encontra-se no aumento das concentrações naturais de arsênio no solo por meio das atividades antropogênicas, visto que o elevado potencial de mobilidade do arsênio no solo pode ocasionar impactos ambientais negativos muito além da superfície, podendo atingir os aquíferos e contaminar as águas subterrâneas (NRIAGU et al, 2007).

Muito comumente a exposição a níveis tóxicos é devido às atividades antropogênicas. Destas, citam-se a utilização de pesticidas e fertilizantes com base de compostos de arsênio; os resíduos da fabricação de eletrônicos; a indústria de mineração e fundição de metais, visto que o arsênio pode ser encontrado nas minas, principalmente a do ouro; a fabricação de madeiras tratadas com arsênio para prevenção de dano resultante da infestação de fungos, e entre outros (SAXE et al, 2009).

Segundo os autores Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), as práticas da agroindústria podem ser as mais significantes no processo de contaminação do solo por arsênio, visto que o elemento está presente em fertilizantes, pesticidas e estrumes. No entanto, não há evidências que compostos contendo arsênio sejam essenciais para o desenvolvimento de plantas, pelo contrário, o arsênio em suas formas inorgânicas é tóxico para estas, podendo causar distúrbios de crescimento e até serem fatais quando em grandes concentrações. Além disso, estudos sugeriram que algumas plantas possuem a capacidade de acumular arsênio em seus tecidos quando irrigadas com água ou enraizadas em solo com concentrações elevadas do elemento, e por consequência o consumo dessas plantas e de animais que se alimentam destas ocasionariam em intoxicações em humanos por via alimentar (NRIAGU et al, 2007).

Os valores críticos de fitotoxicidade, definida como o valor em que a concentração do elemento no solo prejudica vários processos fisiológicos de plantas (DEEPESH et al, 2016), foram determinados entre 1 e 20 mg kg⁻¹ de As no solo (ALLOWAY, 1995).

2.1.3 Cádmio

O cádmio é o sétimo colocado na lista de prioridades para substâncias potencialmente tóxicas disponibilizada por ATSDR (2017), apresentando efeitos negativos em todas as esferas do meio ambiente (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O elemento e seus compostos são considerados perigosos para saúde humana, são carcinogênicos e a exposição a longo prazo é muito preocupante (KLAASSEN, 2008), devido à capacidade de cádmio ser acumulado em órgãos, principalmente fígado e rins e ter meia vida biológica em humanos de 17 a 30 anos. Além disso, a contaminação em longo prazo pelo elemento pode causar osteoporose, anemia, e entre outros (ORISAKWE, 2012).

O cádmio possui semelhança química com o elemento zinco, e diferentemente do zinco, é considerado um elemento potencialmente tóxico e não é empregado em nenhuma função biológica essencial. Isso causa o agravamento da toxicidade do cádmio, visto que a substituição do elemento zinco pelo cádmio pode ser a causa do mau funcionamento dos processos biológicos (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

A ocorrência de cádmio naturalmente no meio ambiente é baixa, e em solos não contaminados a concentração média de cádmio varia de 0,22 a 0,51 mg g⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). As fontes antropogênicas são responsáveis pelo aumento das concentrações de Cd, sendo relacionadas com a mineração de zinco, aplicação de fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto (AHMAD et al, 2015), descarte inadequado de baterias de Ni/Cd e tintas, e entre outros (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Adicionalmente, a diminuição do pH de solos ocasiona no aumento da concentração do elemento (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Os valores críticos de fitotoxicidade foram determinados entre 10 e 20 mg kg⁻¹ de Cd no solo (ALLOWAY, 1995). Concentrações de cádmio dificultam o crescimento e desenvolvimento das plantas mesmo com teores baixos, além de influenciar no metabolismo. Como o cádmio tem propriedades de ser bioacumulativo em organismos, estudos apresentaram a utilização de plantas para realizar a bioremediação de sítios contaminados por Cd (SHUKLA et al, 2016).

2.1.4 Cobre

O cobre é um elemento que ocorre naturalmente na superfície terrestre (ATSDR, 2004), tendo abundância de 25 a 27 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O elemento na forma metálica é facilmente moldado, o que possibilita a aplicação do metal em diversos setores industriais. Além disso, o cobre forma compostos minerais e geralmente está presente na forma de Cu¹⁺ e Cu²⁺, como em sulfato de cobre, amplamente utilizado na agricultura com a função de pesticida (ATSDR, 2004). Sendo assim, a mineração de metais não-ferrosos e aplicação de fungicidas e fertilizantes (KABATA-PENDIAS, 2000), queima de resíduos e combustíveis fósseis (CALLENDER, 2003) constituem as principais fontes antropogênicas responsáveis pela concentração não natural de cobre no meio ambiente.

O elemento é caracterizado por possuir ambas funções biológicas essenciais e efeitos potencialmente tóxicos. A exposição aguda por cobre resulta em diversos sintomas como náusea, vômito, diarreia e entre outros, enquanto que a exposição crônica pode estar relacionada ao aumento de radicais livres que ocasionam lesões de DNA (HARTWIG; JAHNKE, 2017). A concentração do elemento em solos é elevada, variando de 4 a 140 e 1 a 115 mg kg⁻¹ em solos argilosos e orgânicos, respectivamente, devido aos processos de intemperismo da rocha. Esse fato faz com que o elemento tenha grande afinidade em se concentrar em solos superficiais, apresentando tendência de ser adsorvido por compostos orgânicos, minerais de argila e entre outros (KABATA-PENDIAS, 2000; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Embora o cobre seja um elemento essencial para crescimento e desenvolvimento de plantas e a deficiência ocasiona problemas metabólicos (SAĞLAM et al, 2016). Segundo Alloway (1995), valores críticos de fitotoxicidade foram determinados entre 10 e 30 mg kg⁻¹ de Cu no solo, sendo que teores elevados de cobre em solos agrícolas podem ocasionar em diminuição da produção e acumulação do elemento em vegetais, podendo resultar em contaminação da cadeia alimentar. A contaminação por cobre em solos destinados à agricultura é consequência de práticas agrícolas inadequadas, como utilização de lodo de esgoto contaminado com Cu, e das próprias práticas agrícolas convencionais, visto que compostos contendo Cu são largamente utilizados como fungicidas e na composição de fertilizantes químicos (SACRISTÁN; CARBÓ, 2016).

2.1.5 Níquel

De acordo com a lista de prioridades para substâncias potencialmente tóxicas disponibilizada por ATSDR (2017), o níquel encontra-se na 57^o posição para substâncias que

demandam atenção e controle. Apesar disso, o elemento desempenha um papel essencial no metabolismo de plantas (ALI et al, 2016) e animais (ATSDR, 2008d), e a deficiência desse elemento ocasiona reações adversas (AHMAD et al, 2015). Assim como para o cobre, o excesso do níquel é tóxico.

Este elemento é encontrado naturalmente na superfície terrestre por meio da combinação com outros elementos, e são provenientes da formação do solo e da poeira vulcânica (ATSDR, 2005a). O excesso é ocasionado por fontes antropogênicas. Dentre elas, citam-se a queima de combustíveis fósseis, a queima de resíduos e a mineração de metais não-ferrosos (CALLENDER, 2003).

A contaminação de solos por níquel é realizada por meio das fontes antropogênicas citadas, visto que a maioria dos compostos de níquel liberados para o meio ambiente são adsorvidos pelas partículas de solo. Além disso, assim como para os elementos Al e Cd, a mobilidade de Ni é facilitada em meio ácido, porém não há evidência de acumulação do elemento em plantas e animais (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Entretanto, a ação carcinogênica do elemento causada pela contaminação crônica em trabalhadores de refinaria de níquel foi documentada (ATSDR, 2005a), e a relação entre o potencial carcinogênico do níquel ainda não é bem estruturada na literatura (ZAMBELLI et al, 2016). Em plantas, os valores críticos de fitotoxicidade foram determinados entre 10 e 30 mg kg⁻¹ de Ni no solo (ALLOWAY, 1995).

2.1.6 Zinco

O zinco é o 24º elemento mais abundante da Terra, estando presente em todos os solos devido aos processos de formação do solo a partir das rochas (ALLOWAY, 1995), sua forma metálica apresenta-se na coloração brilhante e branco-azulada (ATSDR, 2005b) e diversos compostos orgânicos e inorgânicos são facilmente formados com o elemento (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Este elemento é possui função biológica essencial para organismos, especialmente para seres humanos, visto que o zinco atua nas funções neurológicas e imunológicas, no crescimento e desenvolvimento do corpo humano, e entre outros. A ingestão diária recomendada de zinco é de 10 e 12 mg dia⁻¹ para mulheres e homens, respectivamente, cujos exemplos de fontes compreendem os grãos integrais, nozes e carne vermelha (FATHIMA et al, 2017). A deficiência de zinco pode causar retardo de crescimento e aumento do estresse oxidativo, comprometer a imunidade e as funções cognitivas, e entre outros malefícios (PRASAD, 2017).

Assim como o Al e Cu que se apresentam no meio ambiente em quantidades significativas de forma natural, o aumento dos teores de zinco no ambiente é devido às ações antropogênicas. Citam-se os pesticidas, fertilizantes super fosfatados (AHMAD et al, 2015), queima de resíduos, processamento de aço (WUANA; OKIEIMEN, 2011), descarte incorreto de baterias e eletrônicos (ALI et al, 2016) e entre outros.

Especificamente em solos, o acúmulo de zinco é observado nos horizontes superficiais, em que o zinco depositado é adsorvido por componentes minerais e orgânicos (KABATA-PENDIAS, 2000). O excesso do elemento é proveniente das práticas agrícolas convencionais, como a utilização de fertilizantes, lodo de esgoto e pesticidas, da mineração de metais não ferrosos (KABATA-PENDIAS, 2000), e pode causar interrompimento da atividade de microrganismos e minhocas, o que retarda a degradação da matéria orgânica (WUANA; OKIEIMEN, 2011), sendo que em plantas, o valor de fitotoxicidade foi determinado entre 100 e 500 mg kg⁻¹ de Zn em solo (ALLOWAY, 1995).

2.2 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS

A avaliação de solos pode ser realizada a partir de legislação brasileira, em que valores de referência para prevenção de contaminação e limites para investigação de solos de acordo com a finalidade são estipulados pela Resolução CONAMA nº 420/2009, atualizada pela Resolução CONAMA nº 460/2013. A Tabela 1 apresenta os valores citados para os elementos em estudo.

Tabela 1 – Valores orientadores de qualidade para solo visando a prevenção e investigação de contaminação por elementos potencialmente tóxicos determinados pela legislação brasileira.

Elemento	Teores permitidos de elementos potencialmente tóxicos ($\mu\text{g g}^{-1}$ de massa seca)			
	Prevenção de contaminação	Investigação de solos agrícolas	Investigação de solos residenciais	Investigação de solos industriais
As	15	35	55	150
Al	-	-	-	-
Cd	1,3	3	8	20
Cu	60	200	400	600
Ni	30	70	100	130
Zn	300	450	1000	2000

Adaptado de Brasil (2013).

Observa-se que os valores de referência dos teores dos elementos estipulados pela legislação brasileira apresentados pela Tabela 1 aumentam de acordo com o destino dado ao solo: solos industriais possuem limite de 4 a 15 vezes maior que o limite estipulado para prevenção de contaminação.

A Tabela 2 apresenta os valores críticos de fitotoxicidades, valores em que efeitos prejudiciais do excesso de um dado elemento são observados em plantas, como por exemplo, problemas de germinação de sementes e absorção de água (DEEPESH et al, 2016).

Os valores críticos de fitotoxicidade apresentados pela Tabela 2 indicam que somente os teores de cádmio permitidos pela legislação como prevenção de contaminação se encontram abaixo dos valores críticos. Sendo assim, segundo Alloway (1995), mesmo que um dado solo se encontre abaixo do limite de prevenção de contaminação previsto pela legislação, ainda é possível que plantas cultivadas nesse solo possam apresentar valores críticos de elementos potencialmente tóxicos que causariam efeitos adversos.

Tabela 2 – Valores críticos de fitotoxicidade para os elementos em estudo.

Elemento	Teores críticos de elementos potencialmente tóxicos em plantas
	($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	1 – 10
Al	-
Cd	10 – 20
Cu	10 – 30
Ni	10 – 30
Zn	100 – 500

Adaptado de Alloway (1995).

A avaliação de elementos potencialmente tóxicos com possível origem antropogênica em amostras de sedimentos e solos pode ser realizada por meio do índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de enriquecimento de elementos-traço (EF), fator de contaminação (CF) e índice de carga poluente (PLI).

O I_{geo} , apresentado pela Equação 1, foi proposto por Muller (1969) para avaliar o grau de contaminação de elementos-traço.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 B_n} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que C_n é a concentração do elemento n no solo e B_n é a o valor de antecedente geoquímico estimado para o elemento n , sendo geralmente utilizado como B_n os valores médios mundiais. No entanto, a utilização de valores genéricos pode implicar em uma distorção da realidade, visto que cada tipo de solo apresenta suas características únicas de composição elementar (RUBIO et al, 2000). Para tanto, a quantidade de elemento naturalmente presente no solo regional é utilizada como valores de antecedente geoquímico regional. Como previsto pela Resolução CONAMA nº 460/2013, disponibilizar valores de referência de qualidade (VRQs) para substâncias químicas naturalmente presentes no solo de cada Estado e Distrito Federal são competência de seus órgãos ambientais. No entanto, o Paraná não possui VRQs referente aos tipos de solo de seu Estado até o momento de publicação deste trabalho.

Considerando o I_{geo} , o solo estudado pode ser classificado em sete graus, os quais são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Graus de contaminação do solo determinados pelo Índice de Geoacumulação (I_{geo}).

Grau	Valor de I_{geo}	Classificação
------	--------------------	---------------

1	$I_{geo} \leq 0$	Praticamente não poluído
2	$0 < I_{geo} < 1$	Não poluído a moderadamente poluído
3	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente poluído
4	$2 < I_{geo} < 3$	Moderado a altamente poluído
5	$3 < I_{geo} < 4$	Altamente poluído
6	$4 < I_{geo} < 5$	Alta a extremamente poluído
7	$I_{geo} > 5$	Extremamente poluído

Fonte: Muller (1981).

Os valores de I_{geo} abaixo de zero indicam que o solo pode ser classificado como praticamente não poluído. Conforme os valores aumentam na escala, é esperado que o solo apresente graus maiores de poluição, sendo que valores maiores que cinco indicam um solo extremamente poluído.

O fator de enriquecimento (EF), apresentado pela Equação 2, é usualmente utilizado para quantificar a influência antropogênica na contaminação por elementos-traço (YAN et al, 2018).

$$EF = \frac{C_n/C_r}{B_n/B_r} \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que C_n e B_n representam a concentração do elemento n no solo estudado e no antecedente geoquímico, respectivamente, e C_r e B_r representam a concentração do elemento de referência r no solo estudado e no antecedente geoquímico regional, respectivamente. Os elementos de referência geralmente aplicados são Al, Ca, Fe e outros, e o fator de escolha é justamente o que tem em maior abundância no solo (LI et al, 2013).

A Tabela 4 apresenta os níveis de enriquecimento do solo por elementos-traço provenientes da ação antropogênica de acordo com o fator de enriquecimento.

Tabela 4 – Níveis de contaminação do solo determinados pelo fator de enriquecimento (EF).

Nível	Valor de EF	Classificação de enriquecimento
1	$EF < 2$	Baixo ou nulo

2	$2 \leq EF < 5$	Moderado
3	$5 \leq EF < 20$	Significativo
4	$20 \leq EF < 40$	Muito alto
5	$EF \geq 40$	Extremamente alto

Fonte: Mathong et al (2016).

Os valores de EF abaixo de dois indicam que o solo pode ser classificado com enriquecimento baixo ou nulo para o elemento em estudo, enquanto que valores entre dois e cinco e cinco e vinte indicam um enriquecimento moderado e significativo, respectivamente. Ainda, os valores de EF podem indicar enriquecimento muito alto e extremamente alto, apresentado por valores entre vinte e quarenta e acima de quarenta, respectivamente.

O fator de contaminação (CF) foi apresentado por Hakanson (1980) para fornecer um valor quantitativo rápido como índice de risco ecológico, ou seja, prover rapidamente a condição de um sítio no que se diz a contaminação por elementos potencialmente tóxicos. O CF é determinado pela Equação 3 (HAKANSON, 1980).

$$CF = \frac{C_n}{B_n} \quad \text{Eq. (3)}$$

Os níveis de contaminação previstos pelo fator de contaminação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Níveis de contaminação do solo determinados pelo fator de contaminação (CF).

Nível	Valor de CF	Classificação de contaminação
1	$CF < 1$	Baixa
2	$1 \leq CF < 3$	Moderada
3	$3 \leq CF < 6$	Significativa
4	$CF \geq 6$	Muito alta

Fonte: Hakanson (1980)

A classificação de contaminação é dada em quatro níveis: baixa, moderada, significativa e muito alta, em que valores menores que um caracterizam o solo com contaminação baixa e valores acima de seis com contaminação muito alta.

O CF é importante também na estimativa do índice de carga poluente (PLI) desenvolvido por Tomlinson et al (1980) e apresentado pela Equação 4. PLI tem por objetivo

determinar a contaminação de um dado local por vários elementos e possibilitar a comparação entre estes locais levando em consideração todos os elementos estudados.

$$PLI = \sqrt[p]{CF_1 CF_2 CF_3 \dots CF_p} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que CF é o fator de contaminação e p o número de elementos determinados para cada sítio estudado. De acordo com o autor, valores de $PLI > 1$ indicam que o sítio em estudo está poluído, enquanto que valores de $PLI < 1$ indicam que não há poluição.

2.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO

Os métodos existentes para determinação de metais em amostras de solo envolvem a extração dos analitos da amostra para posterior determinação geralmente por técnicas espectrométricas. Dentre estas destacam-se a espectrometria de absorção atômica e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e entre outras (BETTINELLI et al, 2000). Segundo Potts e Robinson (2003), a escolha da técnica depende das características do equipamento, da amostra e do analito a ser determinado, sendo a espectrometria de absorção atômica eficiente na determinação de metais. No entanto, quando se trata de técnicas espectrométricas, que utilizam sistema de introdução de amostras pro meio de nebulização, o pré-tratamento da amostra é essencial de modo a dissolver a amostra em fase líquida.

Para determinação de metais em amostras de solo, a digestão ácida é frequentemente aplicada no pré-tratamento de amostras usando diferentes soluções ácidas em sistema aberto e assistida por microondas (BETTINELLI et al, 2000). A digestão ácida, apresentada como método oficial pelo *Method 3050D* (USEPA, 1996), é o processo mais antigo e o mais utilizado na preparação de amostras, sendo eficiente tanto para materiais orgânicos como inorgânicos, auxiliando na destruição a matriz da amostra, resultando na redução ou eliminação de algumas interferências. Além disso, o método possibilita processamento de uma grande quantidade de amostras, por meio de um sistema simples de aquecimento, como em bloco digestor (MATUSIEWICZ, 2003).

Embora as técnicas convencionais sejam eficientes na dissolução de elementos da fase sólida para a líquida, estes métodos são laboriosos, exigem a utilização de elevadas quantidades de ácidos concentrados e reagentes perigosos (TADEO et al, 2009). Segundo Bendicho e Lavilla (2013), a utilização de uma técnica simples para separação de analitos sem destruição da matriz como a de extração assistida por ultrassom é eficiente para determinação de metais por algumas técnicas analíticas eficientes, como de espectrometria de absorção atômica.

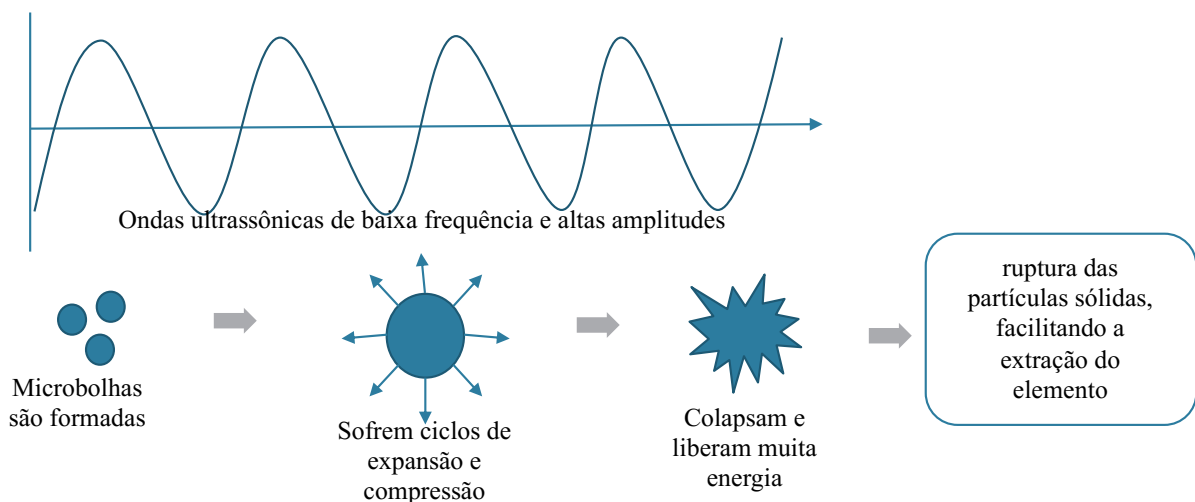
2.3.1 Extração Assistida por Ultrassom

A extração assistida por ultrassom é uma técnica de extração versátil devido à sua extensa aplicabilidade para diversos analitos em diferentes tipos de amostras, visto que a técnica apresenta excelente custo-benefício a partir do aumento do rendimento de extração e utilização de menor quantidade de reagentes perigosos e menor tempo de extração e energia

(RUTKOWSKA et al, 2017). Em virtude da ampla gama de analitos que podem ser extraídos utilizando a extração assistida por ultrassom, a técnica é muito utilizada na obtenção de compostos bioativos de fontes naturais, como compostos fenólicos, flavonoides, extratos bioativos, polissacarídeos com propriedades antioxidantes (LAVILLA; BENDICHO, 2017), elementos potencialmente tóxicos, bisfenol A, pesticidas e nicotina em amostras de fontes biológicas, alimentos e bebidas, águas e efluentes, solos e sedimentos (PICÓ, 2012).

A extração assistida por ultrassom para o tratamento de amostras é realizada, de forma geral, em banho ultrassônico de baixa potência e alta frequência construído a partir de um tanque de aço inoxidável com transdutores na parte inferior ou lateral que geram ondas ultrassônicas na faixa entre 20 e 400 kHz (RODRIGUES; FERNANDES, 2017). A técnica baseia-se principalmente no fenômeno da cavitação, que compreende a formação, expansão e colapso de microbolhas, representado pela Figura 1. A onda ultrassônica é propagada pelo meio, induzindo ciclos de expansão e compressão nas partículas e resultando em microbolhas que, quando atingem tamanho crítico, colapsam violentamente e liberam grandes quantidades de energia (RUTKOWSKA et al, 2017). Esse fenômeno resulta em uma efetiva ruptura das partículas sólidas, facilitando a extração do metal (BENDICHO; LAVILLA, 2013). Além disso, a cavitação é responsável pelo aumento da transferência de calor e massa no sistema, acelerando a difusão do solvente na matriz e a reatividade química do meio (TIWARI, 2015; PICÓ, 2012).

Figura 1 – Representação do processo de cavitação da ocasionado pelo ultrassom.



Adaptado de: Rutkowska et al (2017); Bendicho e Lavilla (2013).

O fenômeno de cavitação depende das características de frequência e intensidade da onda do ultrassom, propriedades da solução extratora, tamanho da partícula, temperatura e tempo de extração (TIWARI, 2015). Dessa forma, a otimização de variáveis que influenciam

diretamente no processo de extração assistida por ultrassom é essencial na obtenção de maior eficiência na extração de metais utilizando a técnica (CASTRO; CAPOTE, 2007).

A solução extratora designada para extração de metais em amostras sólidas é frequentemente realizada por meio de um ácido, visto que a presença de H^+ na fase líquida possibilita a transferência das espécies metálicas do sólido (PAULA et al, 2013). Dessa forma, os ácidos clorídrico e nítrico são frequentemente aplicados separadamente ou em conjunto como solução extratora em que solo é a matriz principal na qual o elemento se encontra (BENDICHO; LAVILLA, 2013). No entanto, alguns estudos apresentaram a adição de ácido fluorídrico aos ácidos clorídrico e/ou nítrico (LA CALLE et al, 2011; FRENA et al, 2014) uma vez que a adição de ácido fluorídrico aumenta consideravelmente a taxa de destruição dos silicatos da matriz (KLINE; FOGLER, 1981), e em solos os metais podem estar incorporados na estrutura dos silicatos (LASAT, 2000). Entretanto, a utilização de ácido fluorídrico demanda atenção e segurança no manuseio por ser um reagente muito perigoso (KAILASA; WU, 2012), além de não ser possível empregá-lo em sistemas que fazem uso de aparatos de vidro/quartzo.

O monitoramento do tempo de extração é crucial em extração assistida por ultrassom, visto que uma das vantagens da utilização da técnica na determinação de metais em solo é a diminuição do tempo de extração (RUTKOWSKA et al, 2017), enquanto que os procedimentos convencionais de pré-tratamento de amostras envolvem tempo elevado de processo (BENDICHO; LAVILLA, 2013).

Segundo os autores Rutkowska et al (2017), a extração assistida por ultrassom é um procedimento de extração simples e alternativo aos processos convencionais de digestão ácida, ambientalmente correto e economicamente viável em relação aos métodos convencionais, principalmente devido a vantagens como diminuição do tempo de extração, possibilidade de usar solventes não tóxicos ao meio ambiente e entre outros (BENDICHO; LAVILLA, 2013). A extração assistida por ultrassom permite que as determinações analíticas com pré-tratamento da amostra sejam realizadas com quantidades mínimas de reagentes e amostras: cerca de 2 mL de ácido concentrado e 0,1 g de amostra, enquanto que a digestão ácida usa cerca de 10 mL de ácido concentrado e entre 1 e 2 g de amostra (USEPA, 1996).

Alguns estudos recentes aplicam a extração assistida por ultrassom para determinação de analitos diversos em diferentes tipos de amostras, como apresentado pela Tabela 6.

Tabela 6 – Extração assistida por ultrassom para determinação de analitos diversos em diferentes tipos de amostras.

Amostra	Reagentes	Tempo (min)	Analitos	Técnica instrumental	Referência
Maquiagens	DES	5,5	Pb, Cd	FAAS	Kazi et al (2019)
Arroz	HCl	60	Pb, Cd	LIBS	Yang et al (2019)
Rochas ígneas	HCl, HNO ₃	15	Elementos raros	ICP-MS	Diehl et al (2018)
Farinha de arroz	Enzimas	5	As	ICP-MS	Yilmaz (2018)
Arroz	HNO ₃	10	AS	HG-AFS	Wang et al (2018)
Frutos do mar	HNO ₃	5	Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	ICP-MS	García-Figueroa et al (2017)

Fonte: Autoria própria.

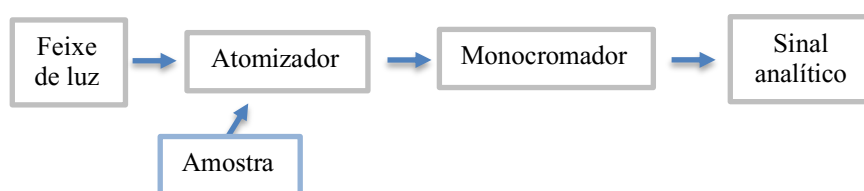
Como apresentado previamente por Lavilla e Bendicho (2017) e pelos estudos recentes apresentados na Tabela 6, a extração assistida por ultrassom é uma técnica versátil que pode ser aplicada em diversos tipos de amostras de caráter ambiental, alimentício, cosmético, e entre outras, para detecção de múltiplos elementos por técnicas espectrométricas.

2.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica que possibilita determinar a concentração de um elemento a partir do princípio de que seus átomos livres em estado fundamental absorvem radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico. Portanto, a partir de fontes de radiação adequadas e uma seleção fina de comprimentos de onda, é possível determinar o sinal específico que o elemento absorveu e mensurar quantitativamente os átomos do elemento que estão presentes no momento da determinação (FERNÁNDEZ et al, 2018).

A Figura 2 apresenta um diagrama simples dos componentes principais que compreendem o processo de determinação de um elemento por AAS.

Figura 2 – Diagrama representativo de um espectrômetro de absorção atômica.



Como é observado na Figura 2, inicialmente o analito presente na amostra é atomizado. O feixe de radiação em comprimento de onda específico para determinação do elemento em questão atravessa o atomizador e os átomos livres no estado gasoso absorvem parte da radiação. No monocromador, o feixe de radiação correspondente ao elemento é separado, e o sinal analítico é obtido. O sinal analítico é dado então pela atenuação ou absorção do feixe de radiação pelos átomos do analito (CHERMISINOFF, 1996).

A emissão de radiação em comprimento de onda específico do elemento é resultado da aplicação de uma lâmpada de cátodo oco, em que seu interior é revestido com o elemento de interesse e preenchida com um gás inerte. Uma corrente elétrica faz com que o gás no interior da lâmpada seja ionizado de modo que o cátodo seja bombardeado pelos íons, esse processo faz com que átomos do elemento depositado no cátodo da lâmpada sejam arrancados, e hajam colisões com os íons do gás inerte excitando os íons do elemento de interesse e emitindo o feixe de luz no comprimento de onda específico do elemento desejado (HILL; FISHER, 2017).

Atualmente, cerca de 70 elementos podem ser determinados por AAS, sendo que a técnica é considerada simples e eficiente (SKOOG et al, 2006).

O tipo de atomizador é o que define a característica da técnica analítica do AAS (FERNÁNDEZ et al, 2018), podendo ser com atomização em chama (FAAS), forno de grafite (GFAAS) ou ainda por geração de hidretos (HG-AAS) (BEATY; KERBER, 1993).

A Tabela 7 apresenta alguns estudos recentes que fazem uso das técnicas FAAS e HG-AAS para determinação de elementos em diversos tipos de amostras.

Tabela 7 – Espectrometria de absorção atômica para determinação de analitos diversos em diferentes tipos de amostras.

Amostra	Analitos	Técnica instrumental	Referência
Filé de peixe	Ca, Fe, Mg, Zn,	FAAS	Silva et al (2019)
Bebidas alcóolicas e não alcóolicas	Cu, Zn	FAAS	Fernández-López et al (2018)
Cabelo de pacientes com Alzheimer	Ca, Cu, Zn	FAAS	Santos et al (2018)
Água	Te	HG-AAS	Tan et al (2019)
Água de subsolo	As	HG-AAS	Chowdhury et al (2018)

Como apresentado pela Tabela 7, a espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica muito difundida na literatura em diversas áreas do conhecimento, como a área ambiental, com as determinações de elementos em amostras de água, áreas da saúde, com estudos pertinentes a relação entre deficiências de elementos e doenças, e entre outras.

2.3.2.1 Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama

Em relação a outras técnicas como ICP-MS e GFAAS, a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) é considerada uma técnica muito simples e rápida, visto que a determinação elementar é quase que instantânea (BEATY; KERBER, 1993).

Inicialmente a amostra é aspirada para uma câmara de nebulização em que é nebulizada na forma de aerossol e transportada até a chama, atomizando as amostras (HILL; FISHER, 2017). A chama fica alinhada ao feixe de luz, sendo possível determinar a concentração os átomos presentes a partir da determinação da quantidade de luz absorvida no comprimento de onda adequado, rapidamente obtendo o sinal analítico, chamado de absorvância. Esse sinal analítico é constante tão logo quanto a solução é aspirada (BEATY; KERBER, 1993).

A composição da chama do FAAS varia para o elemento a ser determinado. Entretanto, a maior parte é determinada em uma chama de composição ar/acetileno, que alcança temperaturas entre 2100 e 2400°C. A exceção fica por conta de elementos que formam óxidos refratários, como o Al e Ti. Para estes, a chama de óxido nitroso/acetileno é utilizada, e atinge temperaturas entre 2600 e 2800 °C (SKOOG et al 2006).

A atenção ao utilizar a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização em chama é para as condições em que ocorrem a nebulização e atomização, e a qualidade dos gases a serem usados, visto que a falta de homogeneidade da química das chamas e falha na otimização da altura do queimador comprometem a qualidade do sinal analítico.

2.3.2.2 Espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos

A técnica analítica de geração de hidretos foi apresentada por Holak em 1969 para a determinação total de arsênio por espectroscopia de absorção atômica, e atualmente é aplicada para determinação de vários elementos-traço como selênio, chumbo, arsênio e entre outros (D'ULIVO et al, 2011). Para um elemento ser elegível para determinação pela técnica, é necessário que o elemento forme hidretos voláteis (HENDEN et al, 2011).

A principal vantagem de se fazer uso a técnica de geração de hidretos é que o sistema geralmente apresenta ótima precisão, em que os limites de detecção e a absorvância da técnica aumentam consideravelmente em relação aos outros atomizadores, pois o analito é previamente separado da matriz, reduzindo interferências (NAKAHARA,1990).

Três etapas fundamentais são concluídas na técnica de geração de hidretos. Inicialmente a amostra é acidificada pelo agente carreador que transporta a amostra até um frasco em que a

reação de formação de um hidreto volátil do analito seja gerado a partir da reação com um agente redutor (NAKAHARA,1990). A partir de então, o hidreto formado é transportado por meio de um gás inerte até uma célula aquecida, os vapores de hidretos são atomizados e o sinal analítico é dado pela área do pico (integração) (BEATY; KERBER, 1993).

A aplicação da técnica de geração de hidretos demanda atenção aos parâmetros que incluem o estado de valência do analito, concentração dos agentes carreador e redutor, temperatura da célula, tempo de reação e vazão de gás, visto que a formação de hidretos do analito é sensível e muito sujeita a interferências da própria matriz (BEATY; KERBER, 1993).

A determinação de As total e As (III) é reportada na literatura como rápida e eficiente aplicando ácido clorídrico como agente carreador (acidificante) e borohidreto de sódio em hidróxido de sódio como agente redutor no HG-AAS (SIGRIST et al, 2011).

Parte I - Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo aplicando a extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica

1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação e apresentado nesta etapa foi desenvolver um método simples, efetivo e sensível para a determinação de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo utilizando a extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica, em que o sistema de geração de hidretos foi utilizado para As total, e atomização em chama para os demais elementos.

Os objetivos específicos delineados para este estudo abrangeram:

- Otimização dos parâmetros para geração de hidretos para determinação de As total: concentração do agente redutor e concentração do agente carreador a fim de encontrar a condição instrumental em que se obtém maior sinal analítico do equipamento para determinação de As.
- Otimização multivariada dos parâmetros de extração assistida por ultrassom para determinação de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn (tipo e concentração da solução extratora e tempo de extração) por meio do planejamento fatorial completo de forma a se encontrar as condições ótimas do processo;
- Verificação da exatidão do método proposto a partir da aplicação das condições otimizadas às amostras de solo de referência com quantidades conhecidas e certificadas dos analitos e dos parâmetros de mérito (Limites de detecção e quantificação, desvio padrão relativo).

2 METODOLOGIA

2.1 INSTRUMENTAÇÃO

A pesagem das amostras de solo foi realizada com precisão analítica de 0,0001 g em balança analítica modelo Mark 205 A (BEL Engineering).

As extrações dos elementos de amostras de solo foram assistidas por ultrassom e realizadas em um banho ultrassônico modelo USC-1400A (UNIQUE) com frequência ultrassônica de 20 kHz e transdutor do tipo disco.

As determinações do elemento foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 700 (Perkin Elemer).

O software Statistica 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA) foi utilizado para processar os dados experimentais nas etapas de otimização multivariada. A avaliação estatística foi feita por meio dos gráficos de Pareto, as Tabelas ANOVA, as superfícies de resposta, e teste-t de *Student* visando determinar as condições em a resposta é maximizada. Todos os experimentos dos planejamentos experimentais foram realizados aleatoriamente.

2.1.1 Determinação de As Total por HG-AAS

O espectrômetro de absorção atômica foi equipado com célula de quartzo em temperatura de 900°C em sistema de geração de hidretos (FIAS 100) para determinação de As total. Lâmpada de catodo oco em comprimento de onda de 193,7 nm e fenda de saída de 2,0 nm foram utilizadas como fonte de radiação.

O sistema de geração de hidretos foi aplicado utilizando vazão de argônio, dito como gás carreador, de 100 mL min⁻¹. Ácido clorídrico e borohidreto de sódio em hidróxido de sódio foram utilizados como agentes carreador e redutor, respectivamente, e suas concentrações foram otimizadas por meio do delineamento composto central rotacional.

2.1.2 Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn por FAAS

As determinações dos elementos foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama. As lâmpadas de catodo oco em comprimento de onda foram utilizadas como fonte de radiação. As condições para determinação em espectrômetro de absorção atômica de cada elemento em estudo são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica modelo AAAnalyst 700 (Perkin Elemer) para determinação de Al, Cu, Cd, Ni e Zn em amostras de solo.

Parâmetros instrumentais	Al	Cd	Cu	Ni	Zn
Comprimento de onda (nm)	309,3	228,8	324,8	232,0	213,7
Fenda de saída (nm)	0,7	0,7	0,7	0,2	0,7
Composição da chama:					
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	6	2	2	2	2
Vazão de oxidante* (L min ⁻¹)	12,5	12	12	11	14

*óxido nitroso para Al; ar para os demais elementos.

Fonte: Autoria própria.

2.2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. As soluções foram preparadas em vidrarias previamente tratadas em banho de ácido nítrico (HNO₃) 10% v v⁻¹ por 24 horas.

Água ultrapura com resistividade de 18 MΩcm (Master System MS 2000, GEHAKA) foi utilizada no preparo de soluções, limpeza de vidrarias e limpeza do espectrômetro de absorção atômica.

2.2.1 Determinação de As Total

A solução extratora utilizada na extração assistida por ultrassom para determinação de As total foi composta por soluções de ácido nítrico (HNO₃) 65% supra puro (Merck) e ácido clorídrico (HCl) 37% ACS (Merck).

Visando determinar a quantidade de As total em amostras, a redução de As (V) para As (III) foi realizada utilizando ácido ascórbico (C₆H₈O₆) ACS (Vetec), iodeto de potássio (KI) ACS (Synth) e ácido clorídrico (HCl) 37% ACS (Merck).

O sistema de geração de hidretos contou com a uso de ácido clorídrico (HCl) 37% ACS (Merck), borohidreto de sódio 99% (NaBH₄) (Sigma Aldrich) e hidróxido de sódio ACS (Alphatec).

A curva de calibração de As total foi obtida a partir de padrão-estoque (Specsol) de 1 a 10 µg L⁻¹ em solução de 0,5% m v⁻¹ ácido ascórbico (C₆H₈O₆), 0,5% m v⁻¹ iodeto de potássio (KI) e 10% v v⁻¹ ácido clorídrico (HCl).

Todas as soluções foram preparadas diariamente.

2.2.2 Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn

A solução extratora para determinar os metais em estudo foi composta de soluções de ácido nítrico (HNO₃) 65% supra puro (Merck), ácido clorídrico (HCl) 37% ACS (Merck) e ácido fluorídrico (HF) 48% ACS (Merck).

As curvas de calibração para os metais em estudo foram obtidas a partir de padrão-estoque (Specsol) de 1 a 20 mg L⁻¹ para Al, 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ para Cd, Cu e Ni e 0,2 a 2,0 mg L⁻¹ para Zn.

2.3 AMOSTRAS DE SOLO

A otimização do processo de extração assistida por ultrassom foi realizada com uma amostra uniforme e homogênea composta por uma mistura de diferentes tipos de solo – cambissolo e latossolo em granulometria menor que 81 µm.

A verificação da exatidão do método proposto foi avaliada por meio da análise de amostras de referência *Sandy Light Soil Certified Reference Material (BCR 142)*, *Quality Control Material LGCQC 3004 (Clay Soil 1)*, *Material de Referência Solo Embrapa (RM-Agro E2002a)*, e *Robin Test River Sediment Sample (RS-3)*.

2.4 PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM AMOSTRAS DE SOLO

2.4.1 Determinação de As Total em Amostras de Solo

Alíquotas das amostras de solo com aproximadamente 0,1 g foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos Falcon e seus valores anotados. Aos tubos foram adicionados os ácidos da solução extratora em concentração adequada e água ultrapura até o volume de 2 mL. As amostras foram inseridas no banho ultrassônico em temperatura de 50 ± 5°C e tempo de extração adequados. Com a extração concluída, água ultrapura foi adicionada aos tubos até volume final de 10 mL, homogeneizadas e posteriormente filtradas. As amostras de branco foram preparadas pelo mesmo procedimento sem adição de amostra.

As concentrações de As total em amostras de solo foram determinadas em espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). Para determinação da concentração de As total, a redução de As (V) para As (III) das soluções remanescentes foi realizada conforme manual do espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 700 (Perkin Elemer) com sistema de geração de hidretos (FIAS 100). Sendo assim, 1 mL de amostra,

1 mL de solução 5% m v⁻¹ ácido ascórbico (C₆H₈O₆) – 5% m v⁻¹ iodeto de potássio (KI) e 1 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado foram homogeneizados e deixados em repouso por 45 minutos. Posteriormente, água ultrapura foi adicionada à solução até o volume final de 10 mL.

A concentração de As total na solução aquosa remanescente foi determinada a partir da espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos em µg L⁻¹.

A determinação da concentração de As total em solo foi realizada aplicando a Equação 5, em que C_{solo} é dado pela concentração do elemento no solo (µg g⁻¹), C_{HG-AAS} a concentração do elemento na solução determinado por HG-AAS (µg L⁻¹), V_{final} o volume final da solução em que o elemento se encontra (L), m_{solo} a massa de solo pesada para realizar o procedimento de extração (g) e F_D o fator de diluição, dado por 10, visto que o procedimento de redução de As (V) para As (III) dilui a amostra original 10 vezes.

$$C_{solo} = C_{HG-AAS} \frac{V_{final}}{m_{solo}} F_D \quad \text{Eq. (5)}$$

2.4.2 Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn

Tubos Falcon contendo aproximadamente 0,1 g de amostras de solo, os ácidos da solução extratora em concentração adequada e água ultrapura até o volume de 2 mL foram inseridos no banho ultrassônico em temperatura de 50 ± 5°C e tempo de extração adequados. Finalizado o tempo de extração, água ultrapura foi adicionada aos tubos até volume final de 15 mL e filtradas. As amostras de branco foram preparadas pelo mesmo procedimento sem adição de amostra.

A concentração dos elementos Al, Cd, Cu, Ni e Zn na solução aquosa remanescente foi determinada a partir da espectrometria de absorção atômica com atomização em chama por leitura direta em mg L⁻¹.

A determinação da concentração dos elementos em solo foi realizada aplicando a Equação 6, em que C_{solo} é dado pela concentração do elemento no solo (mg g⁻¹), C_{FAAS} a concentração do elemento na solução determinado por FAAS (mg L⁻¹), V_{final} o volume final da solução em que o elemento se encontra (L) e m_{solo} a massa de solo pesada para realizar o procedimento de extração (g).

$$C_{solo} = C_{FAAS} \frac{V_{final}}{m_{solo}} \quad \text{Eq. (6)}$$

2.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA GERAÇÃO DE HIDRETOS (HG-AAS) PARA DETERMINAÇÃO DE As TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO

Neste estudo, a otimização multivariada dos parâmetros pertinentes à espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos foi realizada utilizando o delineamento composto central rotacional, em que foi possível obter as condições que fornecem a melhor resposta (CALLAO, 2014), ou seja, a maior absorvância de detecção de As total em solução.

A otimização dos parâmetros para geração de hidretos de (HG-AAS) é importante na obtenção da melhor resposta analítica para o elemento em estudo. O manual do equipamento recomenda a utilização de concentrações de 0,2% m v⁻¹ de borohidreto de sódio (NaBH₄) em 0,05% m v⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) como agente redutor e 10% v v⁻¹ de ácido clorídrico como agente carreador. No entanto, o manual sugere que a concentração de NaBH₄ em NaOH pode ser aumentada a 0,5% m v⁻¹ para fins de aumento da absorvância do equipamento para determinação de As.

Baseando-se nessa estratégia, o planejamento experimental foi realizado utilizando os níveis de agente redutor e carreador variados em valores próximos ao recomendado pelo equipamento, como apresentado na Tabela 9. O planejamento fatorial completo 2³ com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central, apresentado pela Tabela 10, foi utilizado com o objetivo de avaliar o nível de significância dos parâmetros para geração de hidretos na absorvância do equipamento para determinação de As.

O procedimento experimental aplicado na etapa de otimização dos parâmetros para geração de hidretos consistiu na leitura da absorvância de uma solução padrão de 10 µg L⁻¹ de As em 0,5% m v⁻¹ C₆H₈O₆, 0,5% m v⁻¹ KI e 10% v v⁻¹ HCl, conforme manual do espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 700 (Perkin Elemer) com sistema de geração de hidretos (FIAS 100), utilizando as concentrações de NaBH₄ em NaOH como agente redutor, e HCl como agente carreador determinadas pelo planejamento experimental.

Tabela 9 – Relação entre as variáveis reais e os níveis codificados do planejamento experimental da otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
NaBH (% m v ⁻¹)	0,1	0,18	0,3	0,42	0,5
NaOH (% m v ⁻¹)	0,01	0,03	0,055	0,08	0,1
HCl (% v v ⁻¹)	5	7	10	13	15

Tabela 10 – Planejamento fatorial completo 2³ com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.

Exp	NaBH ₄	NaOH	HCl
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

2.6 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Na técnica de extração assistida por ultrassom, a otimização de variáveis que influenciam diretamente no processo é essencial na obtenção de maior eficiência (CASTRO; CAPOTE, 2007). Assim sendo, a otimização multivariada dos parâmetros relacionados à extração assistida por ultrassom foi realizada a partir do delineamento composto central rotacional, em que as condições ótimas que maximizam a quantidade do elemento obtido de amostras de solo foram determinadas a partir da superfície de resposta (CALLAO, 2014).

2.6.1 Determinação de As Total em Amostras de Solo

A otimização multivariada dos parâmetros de concentração dos ácidos clorídrico e nítrico que compõem a solução extratora e tempo de extração, cujos níveis são apresentados na Tabela 11, foi realizada a partir do planejamento fatorial completo 2³ com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central, apresentado na Tabela 12.

O procedimento experimental foi previamente descrito no item 2.4.1, em que as concentrações de solução extratora e tempo de extração foram determinados pelo planejamento experimental composto de 17 experimentos para determinação de As total em amostras de solo.

Tabela 11 – Relação entre as variáveis reais e seus níveis codificados do planejamento experimental da otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
HCl (mol L ⁻¹)	4,23	4,95	6,04	7,13	7,85
HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0	1,43	3,58	5,73	7,17
Tempo de extração (min)	10	22	35	47	60

Tabela 12 – Planejamento fatorial completo 2³ com 6 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.

Exp	HCl	HNO ₃	Tempo de extração
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

2.6.2 Determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em Amostras de Solo

Os parâmetros de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de ultrassom, cujos níveis são apresentados na Tabela 13, foram otimizados a partir do planejamento fatorial completo 2⁴ com 8 pontos axiais e três repetições no ponto central, apresentado na Tabela 14.

O procedimento experimental foi previamente descrito no item 2.4.2, em que as concentrações de solução extratora e tempo de extração foram determinados pelo planejamento experimental composto de 27 experimentos para determinação dos elementos em amostras de solo.

Tabela 13 – Relação entre as variáveis reais e seus níveis codificados do planejamento experimental da otimização das variáveis no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

Variáveis	-2	-1	0	+1	+2
HCl (mol L ⁻¹)	0	1,51	3,02	4,53	6,04
HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0	1,80	3,59	5,38	7,17
HF (mol L ⁻¹)	0	0,70	1,40	2,10	2,78
Tempo de extração (min)	10	22	35	47	60

Tabela 14 – Planejamento fatorial completo 2⁴ com 8 pontos axiais e três repetições no ponto central para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

Exp	HCl	HNO ₃	HF	Tempo de extração
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	-2	0	0	0
18	+2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	+2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	+2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	+2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0

2.7 PARÂMETROS DE MÉRITO E VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO

Definidas as possíveis condições ótimas do procedimento de extração assistida por ultrassom por meio da análise das superfícies de resposta e contorno obtidas para a otimização multivariada dos elementos estudados em amostras de solo, a verificação da exatidão do método

proposto foi determinada a partir da análise das amostras de referência de referência *BCR 142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002a* e *RS-3*, que contem quantidades conhecidas dos analitos em estudo.

As condições otimizadas do processo de extração assistida por ultrassom foram aplicadas às amostras de referência e os resultados foram obtidos em triplicata e expressos como média \pm desvio padrão. O teste *t* de *Student* foi aplicado utilizando software Statistica 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA) para definir se havia diferença significativa entre os resultados obtidos entre os valores certificados (*t-test for independent samples, by variables*) e valores informados (*t-test for single means*) e os valores determinados pelo método proposto dos elementos presentes nas amostras de referência, em que $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$. Considerando um nível de confiança de 95% ($p < 0.05$, $n=3$), $t_{\text{crit}} = 2,92$ e $4,30$ (NETO et al, 2010) para valores certificados e informados, respectivamente.

A verificação da exatidão do método proposto foi realizada por meio dos parâmetros de mérito, em que os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), e desvio padrão relativo (RSD) foram determinados.

Os limites de detecção e quantificação são ditos como a menor concentração de analito que pode ser detectada e quantificada, respectivamente, com uma certa confiança estatística, e dependem da magnitude do sinal analítico em relação à flutuação do branco. Para este trabalho, o LOD foi determinado a partir do desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras dividido pelo valor da inclinação da respectiva curva de calibração multiplicado pelo fator de segurança 3, que confere nível de confiança de 99,6%. Já o limite de quantificação é calculado como 3,33 vezes o valor do limite de detecção (IUPAC, 1978).

O desvio padrão relativo (RSD) é uma estimativa da precisão do método estudado, avaliando o conjunto de dados, as respectivas médias e desvio padrão (SKOOG et al, 2006).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE As TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO

3.1.1 Otimização dos Parâmetros para Geração de Hidretos (HG-AAS)

Os resultados para determinação das condições ótimas dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para obtenção da melhor resposta analítica para o elemento em estudo foram determinadas a partir da avaliação das concentrações dos agentes redutor e carreador na leitura da absorvância de uma solução padrão de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (último ponto da curva linear), cujos resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para o sinal analítico na determinação do elemento As.

Exp	NaBH ₄ (%m v ⁻¹)	NaOH (%m v ⁻¹)	HCl (%m v ⁻¹)	Absorvância
1	0,18 (-1)	0,03 (-1)	7 (-1)	0,7570
2	0,42 (+1)	0,03 (-1)	7 (-1)	0,8245
3	0,18 (-1)	0,08 (+1)	7 (-1)	0,7715
4	0,42 (+1)	0,08 (+1)	7 (-1)	0,8390
5	0,18 (-1)	0,03 (-1)	13 (+1)	0,7815
6	0,42 (+1)	0,03 (-1)	13 (+1)	0,8525
7	0,18 (-1)	0,08 (+1)	13 (+1)	0,7885
8	0,42 (+1)	0,08 (+1)	13 (+1)	0,8590
9	0,1 (-1,68)	0,055 (0)	10 (0)	0,6650
10	0,5 (+1,68)	0,055 (0)	10 (0)	0,8500
11	0,3 (0)	0,01 (-1,68)	10 (0)	0,8590
12	0,3 (0)	0,1 (+1,68)	10 (0)	0,8500
13	0,3 (0)	0,055 (0)	5 (-1,68)	0,8540
14	0,3 (0)	0,055 (0)	15 (+1,68)	0,8450
15	0,3 (0)	0,055 (0)	10 (0)	0,8590
16	0,3 (0)	0,055 (0)	10 (0)	0,8660
17	0,3 (0)	0,055 (0)	10 (0)	0,8640

Observa-se que o menor sinal analítico foi obtido no planejamento experimental quando se empregou a menor concentração de borohidreto de sódio ($0,1 \% \text{ m v}^{-1}$), enquanto que o maior sinal analítico foi observado no ponto central do planejamento.

A partir dos resultados obtidos, foi possível analisar os efeitos das variáveis estudadas na absorvância final e determinar as condições ótimas.

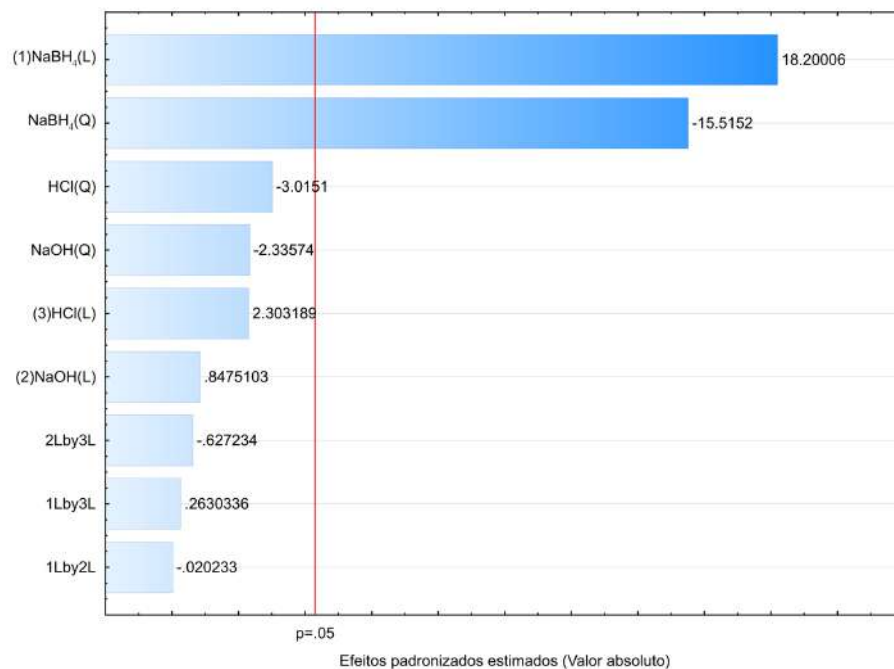
3.1.1.1 Efeitos das variáveis estudadas na absorvância de determinação de As por HG-AAS

O gráfico de Pareto é uma ilustração direta das significâncias estatísticas dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o resultado final, considerando um certo nível de confiança, em ordem decrescente de significância (ANTONY, 2014). Neste tipo de gráfico, o eixo vertical é dado pelas variáveis estudadas e suas interações e o eixo horizontal pelos efeitos padronizados ditos como a razão entre os valores dos efeitos e o desvio padrão obtido no planejamento. Os efeitos estatisticamente significativos são determinados a partir do valor crítico da distribuição *t* de Student (t_{crit}), “determinado considerando o grau de liberdade envolvido no cálculo do desvio padrão dos efeitos e o nível de confiança estabelecido” (FERREIRA et al, 2017). Além disso, valores positivos de algum efeito indicam que tal variável influencia no aumento da resposta analisada, enquanto que valores negativos indicam que tal variável influencia no decréscimo da resposta analisada.

O gráfico de Pareto foi determinado considerando um nível de confiança de 95%, em que $p=0,05$. Os efeitos dos parâmetros para geração de hidretos no sinal analítico de determinação de As é apresentado pelo gráfico de Pareto no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As.

(L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.



Em análise aos efeitos apresentados pelo gráfico de Pareto, observa-se que apenas a concentração de borohidreto de sódio é estatisticamente significativa na absorvância de As pelo HG-AAS, considerando um nível de confiança de 95%. Além disso, quando a concentração de NaBH_4 passa do nível inferior para o superior, há em média um aumento de 18,20% no sinal analítico.

Mesmo que de acordo com os resultados do planejamento os parâmetros de concentração de NaOH e HCl não são influentes no sinal analítico, todos os parâmetros estudados nessa etapa representam um papel crucial na geração de hidretos, visto que o agente redutor, dado pelo NaBH_4 em meio alcalino, e o agente carreador (acidificante), dado pelo HCl , são responsáveis por gerar os hidretos voláteis de As da amostra para realizar a determinação (NAKAHARA,1990; BEATY; KERBER, 1993). Além disso, na literatura foi reportado que a determinação de As total é rápida e eficiente aplicando ácido clorídrico como agente carreador e borohidreto de sódio em hidróxido de sódio como agente redutor no HG-AAS (SIGRIST et al, 2011).

3.1.1.2 Determinação das condições ótimas de operação

O planejamento experimental especificado como delineamento composto central rotacional possibilita a construção de um modelo quadrático que representam as respostas (concentração de elemento no solo) em função das variáveis estudadas dentro dos níveis delimitados. A superfície de resposta construída a partir do modelo quadrático possibilita encontrar as condições que maximizam a resposta, chamadas de condições ótimas.

A Equação 7 apresenta o ajuste de um modelo quadrático determinado com 95% de confiança, em que *Abs* representa a absorvância determinada no HG-AAS para As e $[\text{NaBH}_4]$, $[\text{NaOH}]$ e $[\text{HCl}]$ representam as concentrações do agente redutor, dado por NaBH_4 em NaOH e do agente carreador, dado pelo HCl , em variáveis codificadas.

$$\begin{aligned} Abs = & 0,87 + 0,04 [\text{NaBH}_4] - 0,04 [\text{NaBH}_4]^2 + 0,002 [\text{NaOH}] - 0,006 [\text{NaOH}]^2 + \\ & 0,005 [\text{HCl}] + 0,008[\text{HCl}]^2 - 0,0001 [\text{NaBH}_4][\text{NaOH}] + 0,001 [\text{NaBH}_4][\text{HCl}] - \\ & 0,002 [\text{NaOH}][\text{HCl}] \end{aligned} \quad \text{Eq. (7)}$$

A Análise de Variância (ANOVA), que apresenta os valores de regressão, resíduos, falta de ajuste e erro puro, possibilita a determinação da significância estatística do modelo. Os valores de regressão e resíduos é dito como a soma quadrática do desvio da previsão feita pelo modelo para um dado ponto em relação à média global e a diferença entre o valor observado e

o valor previsto, respectivamente, enquanto que os valores de falta de ajuste e erro puro são determinados pelas repetições de ensaios e relacionadas ao erro do modelo e erro experimental. Na tabela ANOVA, a média quadrática também é representada, e determinada como a razão entre a soma quadrática e seu respectivo grau de liberdade (NETO et al, 2010).

A tabela ANOVA determinada com 95% de confiança para o planejamento experimental realizado neste estudo é apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 – Tabela ANOVA para o planejamento fatorial completo para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As, com nível de confiança de 95%.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	R²
Regressão	0,04527	9	0,00503	
Resíduos	0,00262	7	0,00037	
Falta de ajuste	0,00246	5	0,00049	0,94
Erro puro	0,00015	2	0,00008	
Total	0,04788	16		

A partir da tabela ANOVA, é possível determinar por meio dos testes F a significância estatística do modelo, ou seja, se está bem ajustado. O primeiro teste F é chamado de teste F de regressão e o segundo teste F é chamado de teste F de falta de ajuste (NETO et al, 2010). As Equações 8 e 9 apresentam o teste F de regressão e falta de ajuste, respectivamente, em que MQ_R e MQ_r representam as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, MQ_{Faj} e MQ_{Ep} representam as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, respectivamente. $F_{Reg(gl_R, gl_r)}$ e $F_{Faj(gl_{Faj}, gl_{Ep})}$ são os valores tabelados de F em um certo nível de confiança considerando os graus de liberdade (gl) da regressão (R), resíduos (r), falta de ajuste (Faj) e erro puro (Ep).

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{Reg(gl_R, gl_r)} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\frac{MQ_{Faj}}{MQ_{Ep}} < F_{Faj(gl_{Faj}, gl_{Ep})} \quad \text{Eq. (9)}$$

Para o modelo apresentado pela Equação 6, tem-se que $\frac{MQ_R}{MQ_r}$ é igual a 13,45 e $\frac{MQ_{Faj}}{MQ_{Ep}}$ é igual a 6,46, sendo que $F_{Reg(9,7)}$ e $F_{Faj(5,2)}$ são tabelados em 3,68 e 19,30 (NETO et al, 2010), respectivamente, com nível de confiança de 95%, indicando que as premissas estipuladas pelas

Equações 8 e 9 foram cumpridos. Logo, conclui-se que o modelo é estatisticamente significativo, possibilita realizar previsões e não apresenta falta de ajuste.

O objetivo desta etapa é determinar as condições instrumentais do sistema de geração de hidretos (HG-AAS) que fornecem a maior absorvância de detecção de As total em solução. Nas superfícies de resposta e contorno é possível obter visualmente as condições em que se obtém a maior absorvância ao As total, e estas são construídas a partir do modelo quadrático e são apresentadas no Apêndice A.

A predição dos valores críticos ditos como ótimos a partir do modelo quadrático também foi realizada, visto que o modelo quadrático apresentou-se estatisticamente significativo pelos testes F realizados, sendo possível prever em quais condições há a maximização da absorvância do As, dentro dos níveis de concentrações estudados.

As faixas de concentrações ótimas determinadas para esse processo, apoiado nas superfícies de resposta e superfícies de contorno, e os valores ótimos determinados pela determinação dos valores críticos para o processo em estudo são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Faixas de concentrações ótimas determinadas em análise às superfícies de resposta e contorno e valores críticos para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para aumento da absorvância na determinação do elemento As, com nível de confiança de 95%.

	Faixa de concentrações de máxima absorvância		Valores críticos (95% de confiança)		
	Mínimo	Máximo	Variável codificada	Variável real	Absorvância estimada
NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	0,30	0,42	0,54	0,36	
NaOH (% m v ⁻¹)	0,03	0,08	0,10	0,06	0,8794
HCl (% v v ⁻¹)	9,00	14,00	0,37	11,10	

Observa-se que os valores críticos se situam nas proximidades do centro dos limites mínimo e máximo apresentados na Tabela 17, ou seja, em perfeita concordância com as conclusões encontradas pela análise das superfícies de resposta e contorno.

Como determinado pelo gráfico de Pareto, a concentração de NaBH₄ é a única significativamente estatística na absorvância do equipamento HG-AAS para determinação de As. Portanto, optou-se por utilizar a concentração otimizada de 0,36% m v⁻¹ de borohidreto de sódio, enquanto que as concentrações de hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram mantidas conforme recomendação do manual do espectrômetro de absorção atômica com sistema de geração de hidretos. Ressaltando que estas concentrações se encontram entre os valores mínimos e máximos apresentados pela Tabela 14, portanto, era esperado que a aplicação destas condições fosse eficiente.

As condições estipuladas pelo equipamento em 0,2% m v⁻¹ NaBH₄ em 0,05% m v⁻¹ NaOH como agente redutor e 10% v v⁻¹ HCl como agente carreador resultaram em uma absorvância de 0,760 ± 0,023. Sendo assim, para confirmar o aumento do sinal analítico, a concentração de NaBH₄ em 0,36% m v⁻¹ foi empregada na leitura da absorvância de uma solução padrão de 10 µg L⁻¹ de As. A absorvância determinada em triplicata foi de 0,873 ± 0,015, comprovando que as condições ótimas determinadas são efetivas.

3.1.2 Otimização do Método de Extração Assistida por Ultrassom

As condições ótimas do procedimento de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo foram determinadas a partir da avaliação da composição da solução extratora dada pelo tipo de ácido utilizado, suas concentrações e o tempo de extração na concentração final de As total em amostras de solo. O delineamento composto central rotacional foi aplicado na otimização multivariada dos parâmetros citados e as concentrações de As total obtidas são apresentados na Tabela 18, em que foi possível analisar os efeitos das variáveis estudadas na concentração final obtida de As total e determinar as condições ótimas do processo.

Tabela 18 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.

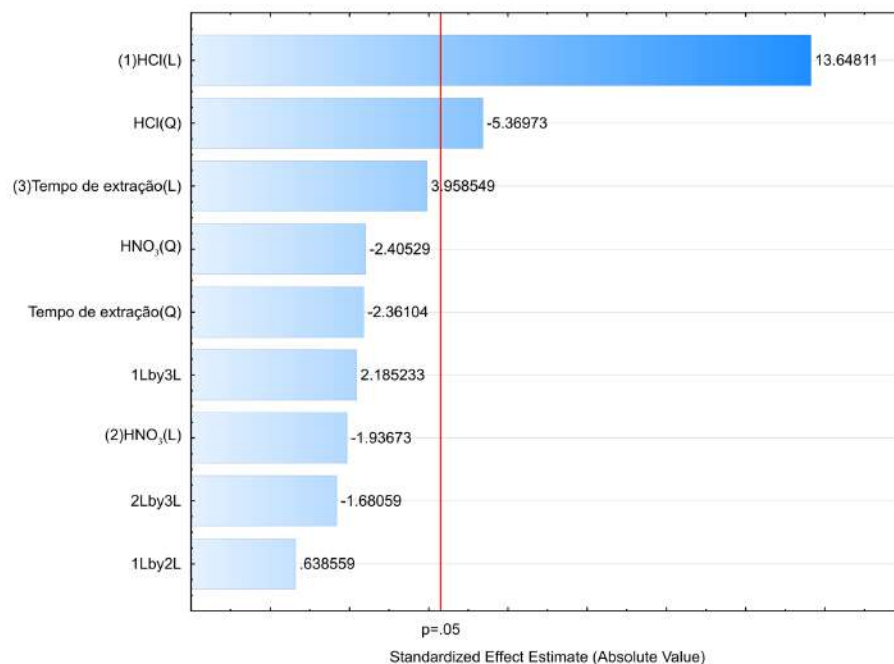
Exp	HCl (mol L ⁻¹)	HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Tempo de extração (min)	As (µg g ⁻¹)
1	4,95 (-1)	1,43 (-1)	22 (-1)	27,12
2	7,13 (+1)	1,43 (-1)	22 (-1)	34,19
3	4,95 (-1)	5,73 (+1)	22 (-1)	30,64
4	7,13 (+1)	5,73 (+1)	22 (-1)	34,93
5	4,95 (-1)	1,43 (-1)	47 (+1)	29,44
6	7,13 (+1)	1,43 (-1)	47 (+1)	35,65
7	4,95 (-1)	5,73 (+1)	47 (+1)	27,33
8	7,13 (+1)	5,73 (+1)	47 (+1)	37,88
9	4,23 (-1,68)	3,58 (0)	35 (0)	26,39
10	7,85 (+1,68)	3,58 (0)	35 (0)	35,83
11	6,04 (0)	0 (-1,68)	35 (0)	36,44
12	6,04 (0)	7,17 (+1,68)	35 (0)	30,13
13	6,04 (0)	3,58 (0)	10 (-1,68)	30,54
14	6,04 (0)	3,58 (0)	60 (+1,68)	36,09
15	6,04 (0)	3,58 (0)	35 (0)	34,46
16	6,04 (0)	3,58 (0)	35 (0)	35,88
17	6,04 (0)	3,58 (0)	35 (0)	34,29

A menor concentração de As total do planejamento experimental foi obtida utilizando a menor concentração de HCl em HNO₃ e tempo de extração nos pontos centrais. Além disso, observou-se que a não utilização de HNO₃ apresentou resultados satisfatórios na concentração.

3.1.2.1 Efeitos das variáveis estudadas na concentração obtida de As total por extração assistida por ultrassom

O gráfico de Pareto obtido para otimização multivariada para maximização da concentração de As total obtida de amostras de solo considerando um nível de confiança de 95% é apresentado pelo Gráfico 2.

Gráfico 2 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl e HNO₃) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas



Em análise dos efeitos apresentados pelo gráfico de Pareto, somente a concentração de HCl mostrou-se estatisticamente relevantes na extração do elemento da matriz do solo, sendo muito influente positivamente no processo. Além disso, os efeitos indicaram que o aumento da concentração de HNO₃ pode influenciar negativamente na concentração final obtida do elemento em estudo. O tempo de extração não se apresentou estatisticamente significativa de acordo com seus efeitos na resposta, mas este ainda influencia positivamente na resposta obtida.

O ácido clorídrico é amplamente utilizado na extração assistida por ultrassom (PAULA et al, 2013) devido à capacidade de facilitar a liberação dos íons dos elementos inorgânicos de um sólido, sendo que para determinação de As total aplicação de ácido clorídrico concentrado é frequentemente reportado (KAILASA; WU, 2012).

Ainda que o tempo de extração não tenha sido apontado como um efeito estatisticamente significativo, a variável é essencial na maximização da obtenção do elemento em solução, visto que extração assistida por ultrassom resulta em uma efetiva ruptura das partículas sólidas, promovendo a extração efetiva do elemento de amostras (BENDICHO; LAVILLA, 2013).

3.1.2.2 Determinação das condições ótimas de operação

O delineamento composto central rotacional foi aplicado com o objetivo de construir um modelo quadrático que representa concentração de elemento no solo em função das variáveis estudadas dentro dos níveis delimitados, de forma a definir condições tais que maximizam a concentração de As total em amostras de solo por meio do método proposto.

O modelo quadrático determinado para determinação de As total com 95% de confiança é apresentado pela Equação 10, em que C_{As} representa a concentração de As total no solo em $\mu\text{g g}^{-1}$, $[HCl]$ e $[HNO_3]$ as concentrações os ácidos na solução extratora e (T) o tempo de extração, em variáveis codificadas.

$$C_{As} = 34,89 + 3,22 [HCl] - 1,39 [HCl]^2 - 0,46 [HNO_3] - 0,62 [HNO_3]^2 + 0,93 (T) - 0,61(T)^2 + 0,20 [HCl][HNO_3] + 0,67 [HCl](T) - 0,52 [HNO_3](T) \quad \text{Eq. (10)}$$

Como apresentado previamente na seção 3.1.1 desta Parte I, a análise dos parâmetros da tabela ANOVA permite determinar da significância estatística do modelo. Para esta seção, a Tabela 19 apresenta a tabela ANOVA determinada com 95% de confiança para o planejamento experimental realizado neste estudo.

Tabela 19 – Tabela ANOVA para o planejamento fatorial completo aplicado para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo, com nível de confiança de 95%.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	R ²
Regressão	192,97	9	21,44	
Resíduos	34,14	7	4,88	
Falta de ajuste	32,62	5	6,52	0,94
Erro puro	1,52	2	0,76	
Total	227,12	16		

As Equações 8 e 9 previamente apresentadas representam o teste F de regressão e falta de ajuste, respectivamente, e têm por objetivo determinar se o modelo quadrático encontrado para o processo em estudo é estatisticamente significativo, possibilita realizar previsões e não apresenta falta de ajuste (NETO et al, 2010).

Os testes F realizados para o modelo quadrático apresentado pela Equação 10 resultou em $\frac{MQ_R}{MQ_r}$ igual a 4,40 e $\frac{MQ_{Faj}}{MQ_{Ep}}$ igual a 8,59, sendo que $F_{Reg(9,7)}$ e $F_{Faj(4,3)}$ são tabelados em 3,68 e 19,30 (NETO et al, 2010), respectivamente, com nível de confiança de 95%. Dessa forma, indicando que as proposições definidas pelas Equações 9 e 10 foram cumpridas, concluindo que de fato o modelo é estatisticamente significativo, possibilita realizar previsões e não apresenta falta de ajuste.

O intento desta etapa era determinar as condições operacionais do processo de extração assistida por ultrassom que fornecem a obtenção máxima de As total de amostras de solo. Para atingir tal objetivo, o modelo quadrático expresso pela Equação 10 foi aplicado na construção de superfícies de resposta e contorno, as quais possibilitam figurar as condições que maximizam a concentração de As total de amostras de solo pelo método e são apresentadas no Apêndice B.

As faixas de concentrações ótimas determinadas para esse processo, apoiado nas superfícies de resposta e superfícies de contorno, e os valores ótimos determinados pela determinação dos valores críticos para o processo em estudo são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Faixas de concentrações ótimas determinadas em análise às superfícies de resposta e contorno e valores críticos obtidos para otimização das condições do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.

Parâmetros avaliados	Mínimo	Máximo
HCl (mol L ⁻¹)	6,00	7,85
HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,00	4,60
Tempo de extração (min)	28	60

Como determinado pelo gráfico de Pareto, a concentração de HCl é a única significativamente estatística na determinação de As total em amostras de solo pelo método proposto. Essa informação foi validada pela análise das superfícies de resposta e contorno, em que a concentração de HNO₃ na solução extratora pode ser dispensada. Portanto, optou-se por avaliar as concentrações de 6,50, 7,85 e 12,08 mol L⁻¹ HCl e tempo de extração de 30 minutos.

Foi optado pela inclusão da concentração de HCl em 12,08 mol L⁻¹ mesmo que a referida concentração não estivesse dentro dos níveis estudados, visto que a superfície de resposta indicou que o aumento da concentração de HCl em função do tempo poderia influenciar positivamente na concentração final do analito extraído. Em análise à superfície de contorno em que HCl e o tempo de extração foram exibidos em relação à concentração de As total obtida, observa-se que a concentração de As total poderia ser maximizada com a utilização de uma concentração mais elevada de HCl, como reportado na literatura que o uso de ácido clorídrico concentrado (12,08 mol L⁻¹) seria ideal nos casos de obtenção de As total para determinação em amostras de solos e sedimentos (KAILASA; WU, 2012).

A verificação da exatidão das condições otimizadas, em que amostras de solo de referência contendo quantidades conhecidas do analito em estudo foram analisadas, foi empregada para analisar a fidelidade do método.

3.1.3 Parâmetros de Mérito e Verificação da Exatidão do Método Proposto

O objetivo dessa etapa foi verificar a exatidão e os parâmetros instrumentais do método proposto por meio da análise de amostras de referência e dos parâmetros de mérito.

O procedimento de extração assistida por ultrassom nas condições de 6,50, 7,85 e 12,08 mol L⁻¹ para concentração de HCl na solução extratora e 30 minutos de tempo de extração foi aplicado para três amostras de referência intitulados *BCR 142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002a* e *RS-3* para determinar a precisão do método de acordo com o teste *t* de *Student* com nível de confiança de 95%. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados obtidos (média \pm desvio padrão, n=3, 95% de confiança) e valores certificados para o analito em estudo nas amostras de solo *BCR-142*, *Clay Soil I*, *RM-Agro E2002-a* nas condições ótimas

Amostra de referência		As ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
		6,50 mol L ⁻¹ HCl	7,85 mol L ⁻¹ HCl	12,08 mol L ⁻¹ HCl
<i>BCR 142</i>	Determinado	12,06 \pm 1,31	13,97 \pm 0,58	15,85 \pm 0,66
	Informado	16,20	16,20	16,20
	t _{exp}	-	-	0,695
<i>Clay Soil</i>	Determinado	44,81 \pm 1,60	60,14 \pm 1,34	84,99 \pm 1,91
	Informado	84	84	84
	t _{exp}	-	-	-0,004
<i>RM- Agro E2002-a</i>	Determinado	28,87 \pm 0,92	38,49 \pm 2,53	62,10 \pm 0,61
	Certificado	59,20 \pm 7,20	59,20 \pm 7,20	59,20 \pm 7,20
	t _{exp}	-	-	1,44

Em análise aos resultados expressos na Tabela 21, observa-se que a obtenção de As total nas concentrações de 6,50 e 7,85 mol L⁻¹ HCl não foram eficientes, enquanto que para 12,08 mol L⁻¹ não houve significância estatisticamente significativa entre as concentrações de As total determinadas e certificadas. Este fato foi comprovado pelo teste *t* de *Student* com nível de confiança de 95%, em que valores de t_{exp} foram menores que o valor do t_{crit} = 2,92. Portanto, o método é preciso para determinação de As total por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos nas condições de 12,08 mol L⁻¹ HCl e 30 minutos de tempo de extração.

A avaliação dos parâmetros de mérito foi realizada por meio dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) e do desvio padrão relativo (RSD, n=3). A Tabela 22 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para o método de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo.

Tabela 22 – Parâmetros de mérito obtidos para determinação de As total em amostras de solo por extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos.

Parâmetros de mérito	
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,25
LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,82
Faixa de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1 – 12
R ²	0,997
RSD (%)	0,88 – 4,15

Os limites de detecção e quantificação instrumental, dito como a menor concentração de analito que pode ser detectada e quantificada respectivamente (IUPAC, 1978) pela espectrometria de absorção atômica. Para determinação de As total, o LOD e LOQ instrumentais foram 0,25 e 0,82 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A partir destes, foi possível estimar o LOD e LOQ da técnica empregada, ou seja, a menor concentração de As total que pode ser detectada e quantificada na amostra de solo considerando a massa aproximada de 0,1 g de solo utilizada na extração, volume de solução de 10 mL e fator de diluição de 10 vezes característico da etapa de redução de As(V) para As (III). Portanto, o LOD e LOQ do método proposto foi de 0,25 e 0,82 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, representando que é possível detectar uma quantidade de 0,25 μg de As total por grama de solo. Nota-se que estes limites são baixos e adequados para aplicação em análises do analito em solos, visto que os valores de referência para prevenção de contaminação por As total impostos pela Resolução nº 460/2013 (BRASIL, 2013) é de 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ e este método possibilita a quantificação de valores 17 vezes menores que este.

O método proposto é preciso, com valores de desvio padrão relativo (RSD) variando de 0,88 a 4,15%. O coeficiente de correlação da curva de calibração, na faixa de 1 a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, foi de 0,997.

3.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Cu, Ni e Zn EM AMOSTRAS DE SOLO

3.2.1 Otimização dos Parâmetros do Processo de Extração Assistida por Ultrassom

As condições ótimas do procedimento de extração assistida por ultrassom para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo foram determinadas a partir da avaliação da composição da solução extratora dada pelo tipo de ácido empregado e suas concentrações e o tempo de extração na concentração dos elementos em estudo, cujos resultados obtidos são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados obtidos para planejamento fatorial completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

Exp	HCl (mol L ⁻¹)	HNO ₃ (molL ⁻¹)	HF (mol L ⁻¹)	Tempo de extração (min)	Al (mg g ⁻¹)	Cd (µg g ⁻¹)	Cu (µg g ⁻¹)	Ni (µg g ⁻¹)	Zn (µg g ⁻¹)
1	1,51 (-1)	1,80 (-1)	0,70 (-1)	22 (-1)	69,19	88,79	6,16	10,96	8,37
2	4,53 (+1)	1,80 (-1)	0,70 (-1)	22 (-1)	71,34	101,52	11,17	15,28	11,61
3	1,51 (-1)	5,38 (+1)	0,70 (-1)	22 (-1)	70,03	100,13	8,09	16,31	10,78
4	4,53 (+1)	5,38 (+1)	0,70 (-1)	22 (-1)	69,10	101,02	10,71	16,00	12,24
5	1,51 (-1)	1,80 (-1)	2,10 (+1)	22 (-1)	70,56	90,47	8,46	16,78	12,40
6	4,53 (+1)	1,80 (-1)	2,10 (+1)	22 (-1)	73,19	101,40	11,72	20,11	15,19
7	1,51 (-1)	5,38 (+1)	2,10 (+1)	22 (-1)	77,75	101,95	9,28	21,71	17,51
8	4,53 (+1)	5,38 (+1)	2,10 (+1)	22 (-1)	75,52	101,38	11,38	21,72	15,37
9	1,51 (-1)	1,80 (-1)	0,70 (-1)	47 (+1)	74,14	104,67	6,26	14,61	10,44
10	4,53 (+1)	1,80 (-1)	0,70 (-1)	47 (+1)	74,95	102,01	11,13	18,66	11,89
11	1,51 (-1)	5,38 (+1)	0,70 (-1)	47 (+1)	73,38	101,67	9,87	19,16	14,15
12	4,53 (+1)	5,38 (+1)	0,70 (-1)	47 (+1)	72,19	101,16	11,07	19,57	14,41
13	1,51 (-1)	1,80 (-1)	2,10 (+1)	47 (+1)	74,94	102,52	11,69	19,96	21,10
14	4,53 (+1)	1,80 (-1)	2,10 (+1)	47 (+1)	72,70	102,11	11,62	20,78	19,36
15	1,51 (-1)	5,38 (+1)	2,10 (+1)	47 (+1)	77,42	102,08	11,55	21,23	15,61
16	4,53 (+1)	5,38 (+1)	2,10 (+1)	47 (+1)	78,49	102,27	11,33	21,60	16,16
17	0 (-2)	3,59 (0)	1,40 (0)	35 (0)	75,09	98,93	6,86	16,01	12,80
18	6,04 (+2)	3,59 (0)	1,40 (0)	35 (0)	80,24	102,27	11,31	20,30	15,65
19	3,02 (0)	0 (-2)	1,40 (0)	35 (0)	75,00	99,65	6,42	14,34	12,55
20	3,02 (0)	7,17 (+2)	1,40 (0)	35 (0)	77,91	93,73	11,25	20,20	14,80
21	3,02 (0)	3,59 (0)	0 (-2)	35 (0)	21,28	85,69	4,74	5,35	5,96
22	3,02 (0)	3,59 (0)	2,78 (+2)	35 (0)	76,22	113,42	13,47	25,10	16,22
23	3,02 (0)	3,59 (0)	1,40 (0)	10(-2)	70,60	98,42	7,88	15,33	11,32
24	3,02 (0)	3,59 (0)	1,40 (0)	60 (+2)	76,10	112,24	11,12	18,88	13,61
25	3,02 (0)	3,59 (0)	1,40 (0)	35 (0)	76,19	113,97	11,31	16,28	16,58
26	3,02 (0)	3,59 (0)	1,40 (0)	35 (0)	78,34	114,45	10,53	17,70	14,95
27	3,02 (0)	3,59 (0)	1,40 (0)	35 (0)	74,01	112,20	11,80	16,58	15,24

Em análise aos resultados do planejamento experimental, observa-se que a concentração máxima de Al foi obtida com a utilização de 6,04, 3,59 e 1,40 mol L⁻¹ de HCl, HNO₃ e HF, respectivamente, por 35 minutos de tempo de extração. Já para o elemento Zn, a concentração foi máxima em 1,51, 1,80 e 2,10 mol L⁻¹ de HCl, HNO₃ e HF, respectivamente, por 47 minutos de tempo de extração. A concentração de Cd, Cu e Ni foi máxima no ponto central das concentrações HCl e HNO₃, e tempo de extração, com a utilização de HF na concentração máxima. Para todos os elementos, a concentração mínima foi obtida no ponto central das concentrações de HCl e HNO₃, e tempo de extração, e na concentração mínima (nula) de HF, possivelmente indicando que o processo de extração assistida por ultrassom depende muito da concentração de HF.

Os experimentos realizados aleatoriamente e suas respostas foram processadas de forma a se obter os gráficos de Pareto, tabelas ANOVA e superfícies de resposta para cada elemento.

3.2.1.1 Efeitos das variáveis estudadas nas concentrações obtidas dos elementos por extração assistida por ultrassom

Os gráficos de Pareto foram construídos considerando um nível de confiança de 95%, em que $p=0,05$.

Os gráficos de Pareto referentes aos elementos Al e Zn, apresentados pelos Gráficos 3 e 4, respectivamente, indicaram que, dentre as variáveis estudadas, somente a concentração de HF na solução extratora e o tempo de extração mostraram-se estatisticamente relevantes na extração do elemento da matriz do solo, sendo que a concentração de HF é muito influente positivamente no processo do que o tempo de extração. Ainda que as concentrações de HCl e HNO₃ não tenham se apresentado estatisticamente significativas de acordo com seus efeitos na resposta, observa-se que as duas variáveis também influenciam positivamente na concentração final dos elementos Al e Zn extraído de amostras de solo.

Gráfico 3 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.

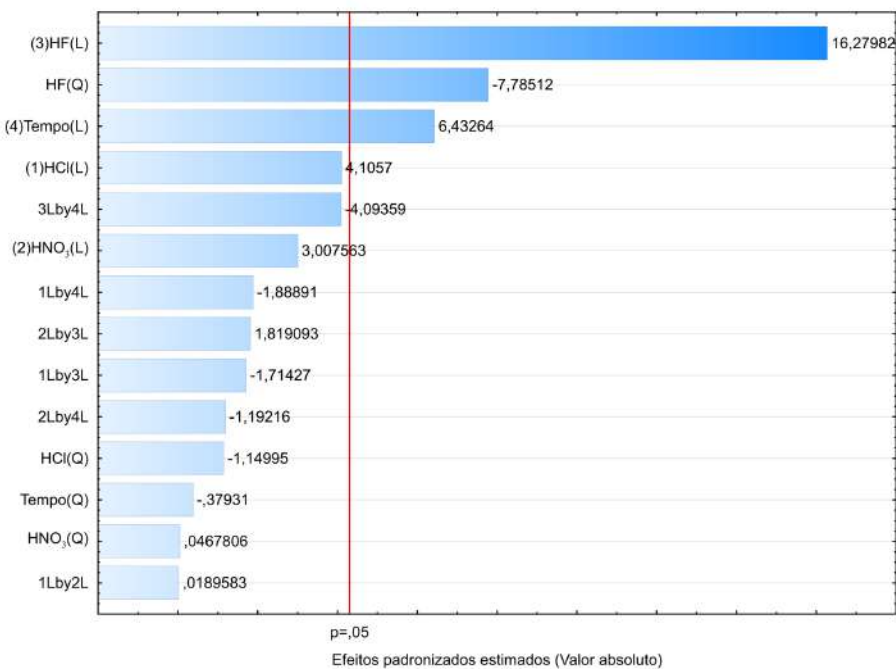
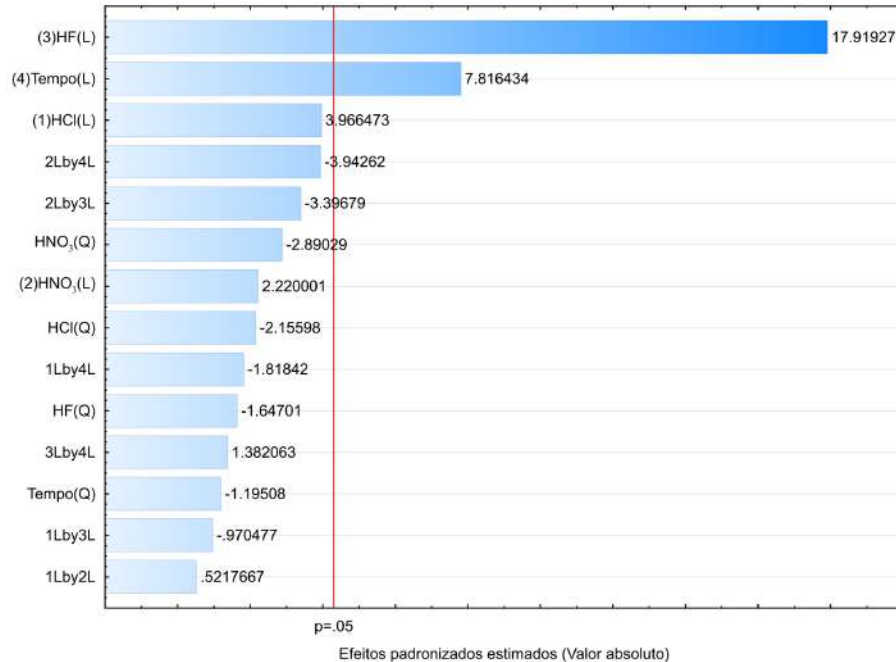
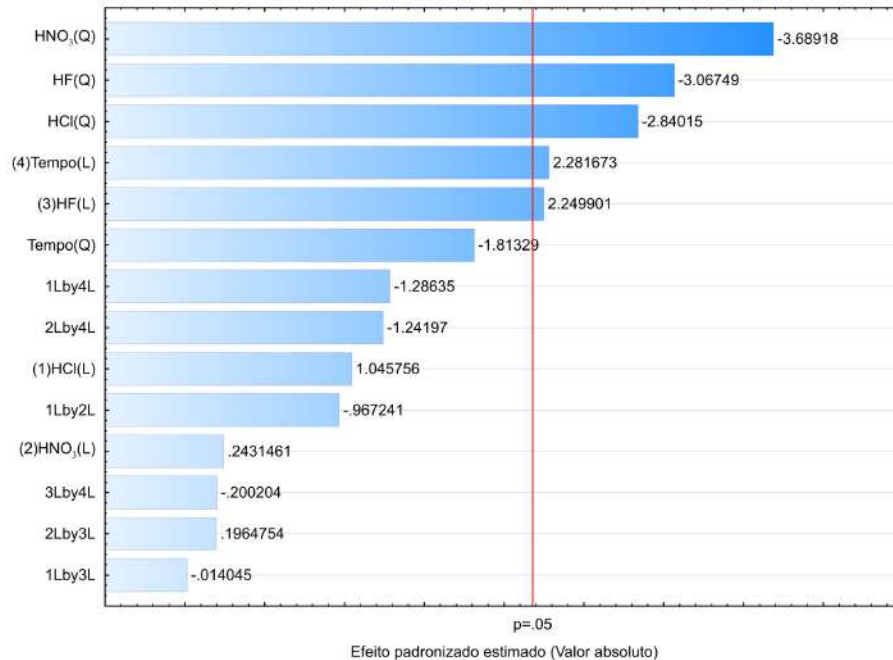


Gráfico 4 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Zn em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.



As concentrações de HNO₃, HF e HCl e o tempo de extração são as mais relevantes estatisticamente para o elemento Cd, de acordo com o gráfico de Pareto correspondente (Gráfico 5). Dentre as variáveis significativas, os efeitos quadráticos das concentrações dos ácidos HNO₃, HCl e HF na solução extratora indicaram que seus aumentos podem influenciar negativamente na resposta do planejamento, enquanto que os efeitos lineares do tempo de extração e a concentração de HF na solução extratora indicaram que o aumento destes pode influenciar positivamente na resposta do planejamento.

Gráfico 5 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cd em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.



Para o planejamento experimental realizado para determinação de Cu e Ni em amostras de solo, os gráficos de Pareto para os elementos apresentados pelos Gráficos 6 e 7, respectivamente, indicaram que todos os efeitos individuais das variáveis estudadas são estatisticamente significativos no resultado final e seus aumentos influenciam positivamente na resposta. Observa-se que para Cu, concentrações de HF e HCl na solução extratora são muito relevantes no processo de extração seguido pela baixa expressividade da concentração de HNO₃ e tempo de extração, enquanto que somente a concentração de HF na solução extratora destacou-se por apresentar efeito maior em relação às outras variáveis para determinação de Ni.

Gráfico 6 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Cu em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.

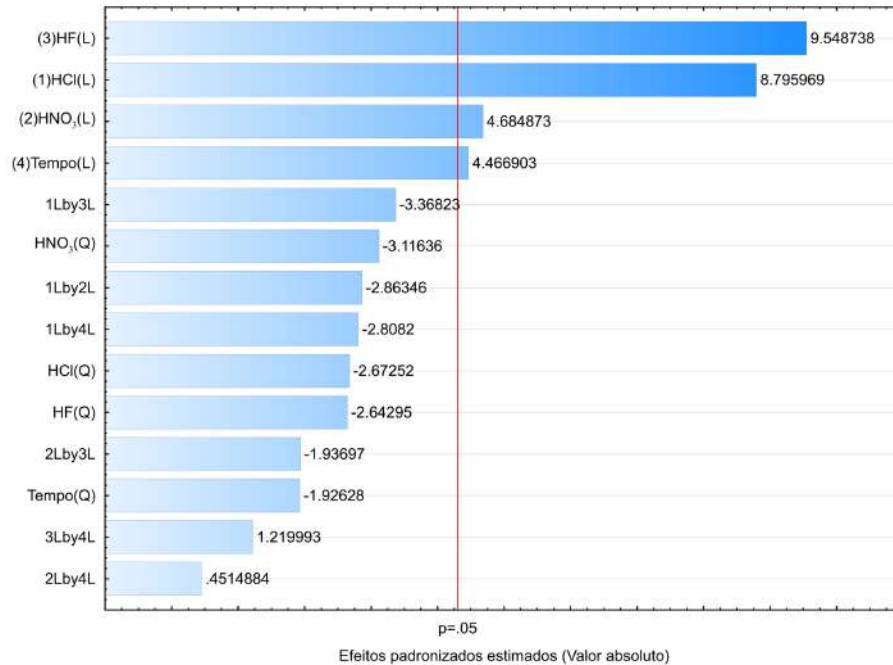
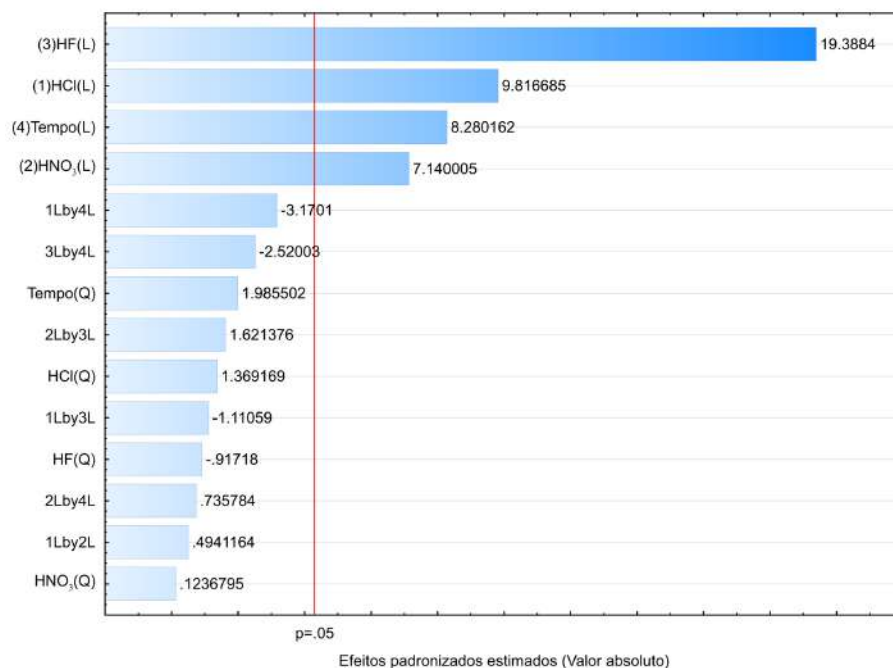


Gráfico 7 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para otimização das variáveis de concentração dos ácidos da solução extratora (HCl, HNO₃ e HF) e tempo de extração para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Ni em amostras de solo. (L) e (Q) referem-se ao termo linear e quadrático, respectivamente, do modelo quadrático que representa o processo nas condições estudadas.



Todos os elementos estudados não apresentaram efeitos significativos de interação entre as variáveis, considerando um nível de confiança de 95%.

Em suma, foi observado que todas as variáveis estudadas apresentam algum grau de significância estatística no processo em estudo. A influência da concentração de HF na solução extratora, mesmo que em concentrações (0,70 – 2,78 mol L⁻¹) mais baixas em relação aos outros ácidos empregados, é a mais significativa para extração dos elementos Al, Cd, Cu, Ni e Zn em matrizes ambientais de solo. Alguns estudos apresentaram a adição de ácido fluorídrico aos ácidos clorídrico e/ou nítrico (LA CALLE et al, 2011; FRENA et al, 2014) uma vez que a adição de ácido fluorídrico aumenta consideravelmente a taxa de destruição dos silicatos da matriz (KLINE; FOGLER, 1981), e em solos os metais podem estar incorporados na estrutura dos silicatos (LASAT, 2000), facilitando então o processo de extração dos elementos. O uso de ácido fluorídrico demanda atenção e segurança no manuseio por ser um reagente muito perigoso, além de não ser possível utilizá-lo em sistemas que fazem uso de aparatos de vidro/quartzo, o que não é o caso para o espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama empregado neste trabalho.

Adicionalmente, cita-se a importância do emprego dos ácidos clorídrico e nítrico na extração de metais de amostras sólidas, pois a presença de H⁺ na fase líquida possibilita a transferência das espécies metálicas do sólido (PAULA et al, 2013), além de que a combinação de ambos os ácidos potencializa a extração, devido a oxidação do ácido clorídrico pelo ácido nítrico e a formação de íons cloreto (SANTOS; ALLEONI, 2013). Dessa forma, ambos os ácidos são reportados na literatura como solução extratora em que em solo é a matriz principal na qual o elemento se encontra (BENDICHO; LAVILLA, 2013).

O tempo de extração não foi desconsiderado para nenhum elemento mesmo com a baixa significância estatística apresentada pelos gráficos de Pareto, visto que o fenômeno de cavitação ocasionado pela extração assistida por ultrassom resulta em uma efetiva ruptura das partículas sólidas, facilitando a extração do metal (BENDICHO; LAVILLA, 2013). Além disso, a cavitação é responsável pelo aumento da transferência de calor e massa no sistema, acelerando a difusão do solvente na matriz e a reatividade química do meio (TIWARI, 2015; PICÓ, 2012). Portanto, é imprescindível a utilização a extração assistida por ultrassom para maximizar a obtenção do elemento em solução.

3.2.1.2 Determinação das condições ótimas de operação

O planejamento experimental especificado como delineamento composto central rotacional possibilita a construção de um modelo quadrático que representam as respostas (concentração de elemento no solo) em função das variáveis estudadas dentro dos níveis delimitados. A superfície de resposta construída a partir do modelo quadrático possibilita encontrar as condições que maximizam a resposta, chamadas de condições ótimas.

As Equações 11 a 15 apresentam os ajustes de um modelo quadrático determinados para os elementos em estudo, com 95% de confiança, em que C_n representa a concentração do elemento n no solo em mg g^{-1} para Al e $\mu\text{g g}^{-1}$ para os demais elementos, $[HCl]$, $[HNO_3]$ e $[HF]$ as concentrações os ácidos na solução extratora e (T) o tempo de extração, em variáveis codificadas.

$$C_{Al} = 76,18 + 1,81 [HCl] - 0,33 [HCl]^2 + 1,32 [HNO_3] + 0,23 [HNO_3]^2 + 7,19 [HF] - 3,44[HF]^2 + 3,67 (T) - 1,22 (T)^2 - 0,01 [HCl][HNO_3] - 0,93 [HCl][HF] - 1,02 [HCl](T) + 0,98 [HNO_3][HF] - 0,64 [HNO_3](T) - 2,21[HF](T) \quad \text{Eq. (11)}$$

$$C_{Ca} = 113,54 + 1,14 [HCl] - 3,27 [HCl]^2 - 4,25 [HNO_3]^2 + 2,44 [HF] - 3,53[HF]^2 + 2,48 (T) - 2,09 (T)^2 - 1,29 [HCl][HNO_3] - 1,71 [HCl](T) - 1,61 [HNO_3](T) \quad \text{Eq. (12)}$$

$$C_{Cu} = 11,21 + 1,15 [HCl] - 0,37 [HCl]^2 + 0,61 [HNO_3] - 0,43 [HNO_3]^2 + 1,25 [HF] - 0,37[HF]^2 + 0,58 (T) - 0,26 (T)^2 - 0,46 [HCl][HNO_3] - 0,54 [HCl][HF] - 0,45 [HCl](T) - 0,31 [HNO_3][HF] + 0,07 [HNO_3](T) + 0,20 [HF](T) \quad \text{Eq. (13)}$$

$$C_{Ni} = 16,85 + 1,60 [HCl] + 0,05 [HCl]^2 + 0,90 [HNO_3] + 0,11 [HNO_3]^2 + 2,86 [HF] - 0,06[HF]^2 + 1,45 (T) + 0,41 (T)^2 - 0,31 [HCl][HNO_3] - 0,22 [HCl][HF] - 0,19 [HCl](T) + 0,45 [HNO_3][HF] - 0,13 [HNO_3](T) - 0,62 [HF](T) \quad \text{Eq. (14)}$$

$$\begin{aligned}
C_{Zn} = & 15,59 + 0,70 [HCl] - 0,41 [HCl]^2 + 0,39 [HNO_3] - 0,54 [HNO_3]^2 + \\
& 3,18 [HF] - 0,31[HF]^2 + 1,39 (T) - 0,22 (T)^2 + 0,11 [HCl][HNO_3] - \\
& 0,21 [HCl][HF] - 0,39 [HCl](T) - 0,74 [HNO_3][HF] - 0,85 [HNO_3](T) + \\
& 0,30 [HF](T)
\end{aligned}
\tag{15}$$

A Tabela 24 apresenta as tabelas ANOVA determinadas com 95% de confiança para os planejamentos experimentais realizado neste estudo e os testes F de regressão e falta de ajuste calculados de acordo com as Equações 8 e 9.

Tabela 24 – Tabela ANOVA para os planejamentos fatoriais completo para otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo, com nível de confiança de 95%.

		Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	R ²	F _{Reg}	F _{Faj}
Regressão		2105,02	14	150,36			
Resíduos		726,04	12	60,50			
Al	Falta de ajuste	716,68	10	71,67	0,76	2,48	15,31
	Erro puro	9,36	2	4,68			
Total		2854,04					
Regressão		1411,47	10	141,15			
Resíduos		343,55	16	21,47			
Cd	Falta de ajuste	340,76	14	24,34	0,74	6,57	17,40
	Erro puro	2,80	2	1,40			
Total		1320,26					
Regressão		111,66	14	7,97			
Resíduos		24,37	12	2,03			
Cu	Falta de ajuste	23,55	10	2,35	0,81	3,93	5,71
	Erro puro	0,82	2	0,41			
Total		130,65					
Regressão		346,39	14	24,74			
Resíduos		72,72	12	6,06			
Ni	Falta de ajuste	71,60	10	7,16	0,83	4,08	12,81
	Erro puro	1,12	2	0,56			
Total		420,05					
Regressão		343,14	14	23,51			
Resíduos		37,09	12	3,09			
Zn	Falta de ajuste	35,57	10	3,56	0,90	7,93	4,70
	Erro puro	1,51	2	0,76			
Total		374,95					

Sendo $F_{Reg(14,12)}$, $F_{Reg(10,16)}$, $F_{Faj(10,2)}$ e $F_{Faj(14,2)}$ são tabelados em 2,64, 2,49, 19,40 e 19,42, respectivamente (NETO et al, 2010), observa-se que a premissa apresentada pelas Equações 8 e 9 de que o modelo quadrático é estatisticamente significativo é válido para todos os elementos, visto as condições $F_{Reg} > F_{Reg(14,12)}$, $F_{Reg(10,16)}$ e $F_{Faj} < F_{Faj(10,2)}$, $F_{Faj(14,2)}$ são satisfeitas, com exceção do elemento Al. Para a determinação de Al em amostras de solo, o modelo quadrático não apresenta falta de ajuste, no entanto, apresenta que a regressão não é significativa, ainda que a diferença entre F_{Reg} e $F_{Reg(14,12)}$ seja mínima.

Entretanto, ressalta-se que o objetivo do trabalho é determinar as possíveis condições ótimas do método proposto para determinação dos elementos Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo dentro dos níveis estudados, visto que as condições determinadas serão estatisticamente validadas por meio da análise de amostras de solo de referência com quantidades certificadas dos analitos pelo método proposto.

O modelo quadrático determinado para cada elemento foi útil na construção das superfícies de resposta, nas quais é possível visualizar com clareza as condições em que a obtenção do elemento em estudo é maximizada, visto que a concentração final dos elementos em amostras de solo é expressa em relação às variáveis estudadas.

As superfícies de resposta obtidas para a otimização das variáveis do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo são apresentadas no Apêndice C deste trabalho. Para a otimização realizada para o elemento Al e Zn, a concentração de HF foi avaliada em relação às demais variáveis, visto que foi a variável que se apresentou estatisticamente significativa. Para os elementos Cd, Cu e Ni, todas as superfícies de resposta e suas respectivas superfícies de contorno foram avaliadas.

Apoiado nas superfícies de resposta e contorno, os Gráficos 8 a 11 apresentam as faixas de condições ótimas em que a obtenção dos metais estudados é maximizada.

Gráfico 8 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido clorídrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

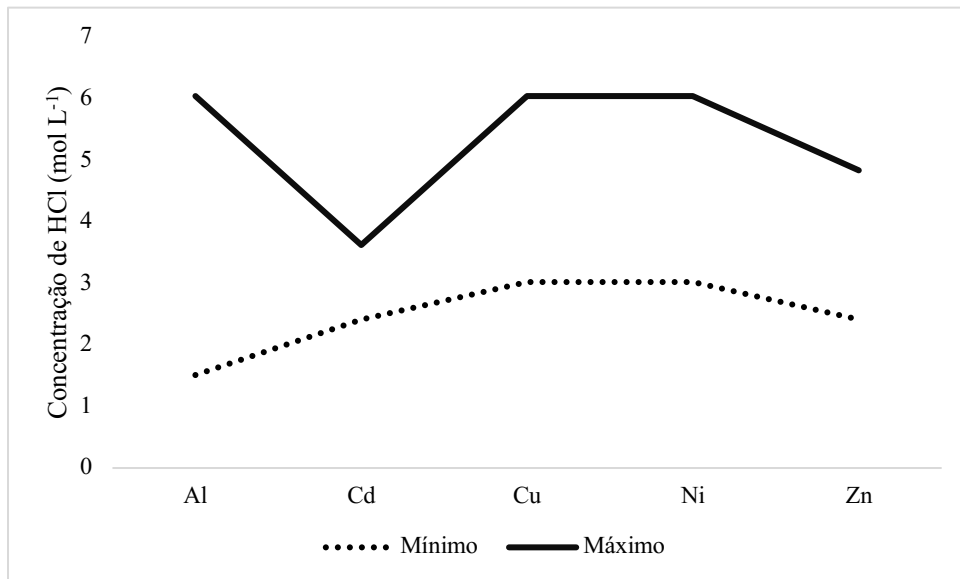


Gráfico 9 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido nítrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

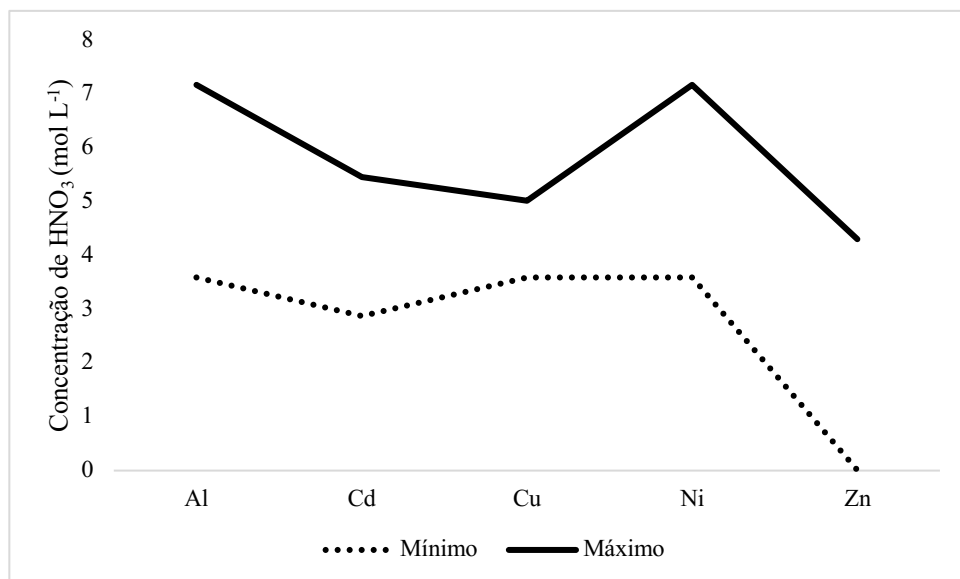


Gráfico 10 – Faixa de condição ótima obtido para concentração de ácido fluorídrico na solução extratora para o processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.

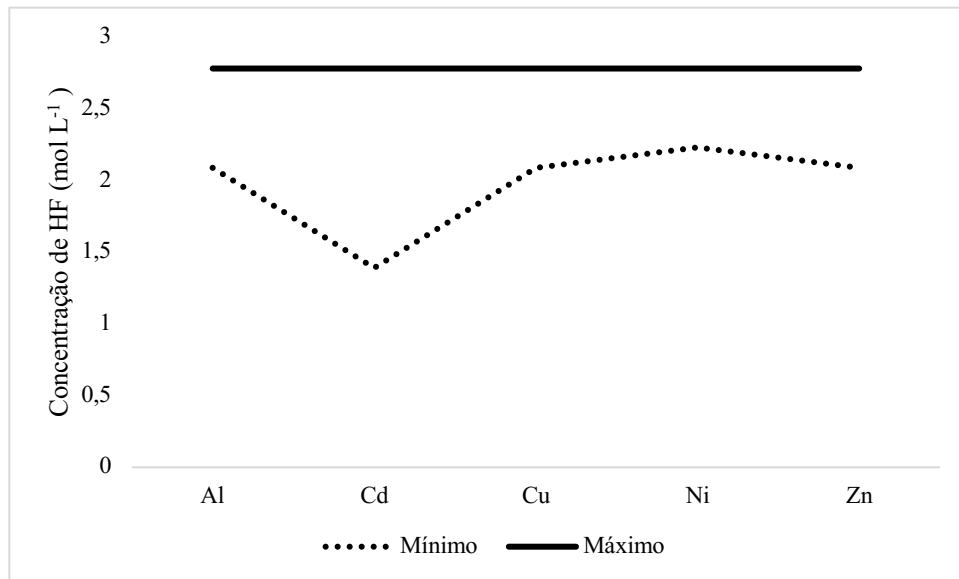
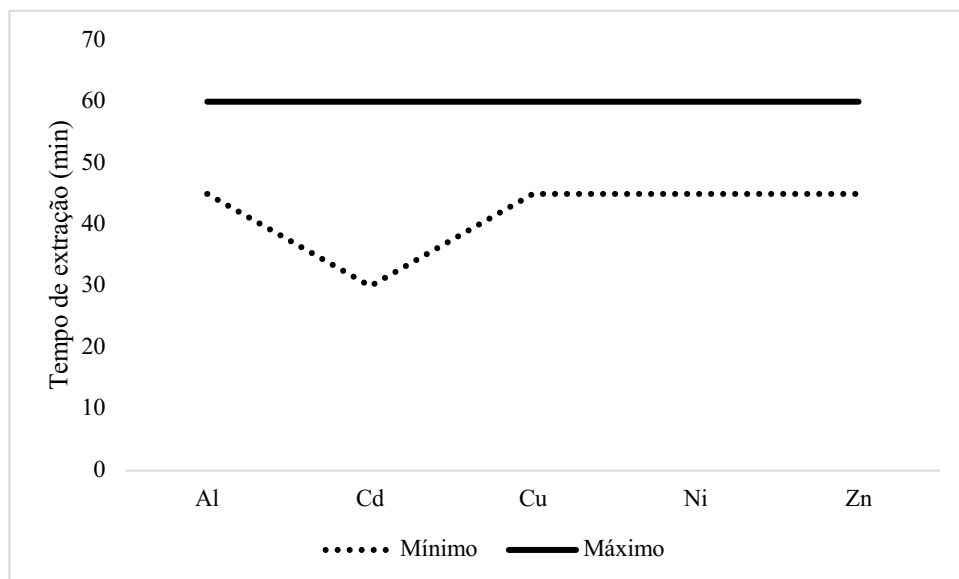


Gráfico 11 – Faixa de condição ótima obtido para tempo de extração no processo de extração assistida por ultrassom para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo.



Em análise às faixas de condições ótimas, observou-se a possibilidade de delimitar uma condição ótima em comum e passível de aplicação para determinação de todos os elementos estudados em uma única extração, de forma a otimizar-se o tempo destinado aos preparos de amostra de solo, tornando ainda mais simplório o procedimento de pré-tratamento. Diante disso, as condições ótimas para alcançar tal objetivo foram determinadas em 3,00, 3,60 e 2,78 mol L⁻¹

para concentrações de HCl, HNO₃ e HF na solução extratora, e 60 minutos de tempo de extração.

A verificação da exatidão das condições otimizadas para o método de extração assistida por ultrassom foi avaliada por meio da análise de amostras de solo de referência contendo quantidades conhecidas dos analitos em estudo.

3.2.2 Parâmetros de Mérito e Verificação da Exatidão do Método Proposto

Essa etapa teve por finalidade avaliar o método proposto por meio da verificação da exatidão e dos parâmetros de mérito.

O procedimento de extração assistida por ultrassom nas condições de 3,00, 3,60 e 2,78 mol L⁻¹ para concentrações de HCl, HNO₃ e HF na solução extratora e 60 minutos de tempo de extração foi aplicado para os quatro amostras de referência intitulados *BCR-142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002a* e *RS-3* para determinar a precisão do método de acordo com o teste *t* de *Student* com nível de confiança de 95%. Os resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados obtidos (média ± desvio padrão, n=3, 95% de confiança) e valores certificados para os analitos em estudos nas amostras de solo *BCR-142*, *Clay Soil 1*, *RM-Agro E2002-a* e *RS-3*.

Amostra de referência		Al (mg g ⁻¹)	Cd (µg g ⁻¹)	Cu (µg g ⁻¹)	Ni (µg g ⁻¹)	Zn (µg g ⁻¹)
<i>BCR 142</i>	Determinado	47,08 ± 1,20	-	28,94 ± 1,04	30,78 ± 3,36	96,43 ± 5,48
	Certificado	50,10 ± 3,00	<LOD	27,5 ± 0,6	29,2 ± 2,5	92,4 ± 4,4
	t _{exp}	1,62	-	2,08	0,65	0,99
<i>Clay Soil</i>	Determinado	68,24 ± 7,42	-	309,66 ± 5,91	80,61 ± 1,25	87,44 ± 0,33
	Informado	NI	NI	300	61	82
	t _{exp}	-	-	2,25	27,17	28,55
<i>RM-Agro E2002-a</i>	Determinado	74,00 ± 0,81	93,77 ± 4,22	12,86 ± 1,57	17,49 ± 2,30	16,51 ± 1,35
	Certificado	NI	94,0 ± 11,4	10,59 ± 0,34	NI	14,84 ± 1,48
	t _{exp}	-	0,03	2,44	-	1,44
<i>RS-3</i>	Determinado	51,64 ± 0,14	<LOQ	156,93 ± 1,53	81,15 ± 1,29	1051,70 ± 14,64
	Certificado	entre 25,7 e 61,0	<LOQ	154,4 ± 1,2	82,4 ± 1,0	1129,0 ± 7,0
	t _{exp}	0,71	-	2,25	1,33	8,25

NI: não informado

De acordo com o teste *t* de *Student* com nível de confiança de 95%, não há diferença estatisticamente significativa entre os valores das amostras de referência determinados e

certificados para todos os elementos, exceto para determinação Ni e Zn por *Clay Soil I*, devido ao fato que *Clay Soil I* apropria-se apenas de um valor estimado de concentração (valor indicativo), e Zn por *RS-3*. No entanto, a determinação de Ni apresentou-se com ótima conformidade com a concentração dos valores certificados para as amostras de referência *BCR-142* e *RS-3* e para o Zn, *BCR-142* e *Embrapa E2002-a* estavam em perfeita concordância com as concentrações do certificado. Sendo assim, o método proposto é preciso para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.

Os parâmetros de mérito têm por objetivo validar estatisticamente o método proposto. Para tanto, os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados, a precisão das medidas avaliada por meio do desvio padrão relativo (RSD, $n=3$), a faixa de concentrações e o coeficiente de correlação referente a curva de calibração dos analitos são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Parâmetros de mérito obtidos para determinação dos elementos Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de solo por extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.

Parâmetros de mérito	Al	Cd	Cu	Ni	Zn
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	233	1,61	1,77	7,39	1,30
LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	780	5,37	5,90	24,65	4,34
Faixa de calibração (mg L^{-1})	1 – 20	0,5 – 5	0,5 – 5	0,5 – 5	0,2 – 2,0
R ²	0,9999	0,9996	0,9998	0,9991	0,9999
RSD (%)	0,30 – 7,80	4,50	0,55 – 7,4	1,55 – 1,58	1,39 – 8,18

As curvas de calibração apresentaram-se com 0,9991 a 0,9999 de coeficiente de correlação e as faixas de concentrações aplicadas de 0,5 a 5 mg L^{-1} para os elementos Cd, Cu e Ni, 1 a 20 e 0,2 a 2,0 mg L^{-1} para os elementos Al e Zn, respectivamente. O método proposto é preciso, com valores de desvio padrão relativo (RSD) variando de 0,33 a 8,18%.

A menor quantidade que pode ser detectada dos elementos estudados pela espectrometria de absorção atômica, chamada de limite de detecção instrumental, apresentou-se em 0,08 e 0,05 mg L^{-1} para os elementos Al e Ni, respectivamente, e 0,01 mg L^{-1} para os demais elementos. A partir destes, foi possível estimar o LOD e LOQ da técnica empregada, ou seja, a menor concentração do elemento que pode ser detectada e quantificada em amostra de solo considerando a massa aproximada de 0,1 g de solo utilizada na extração e o volume de solução de 14 mL. Sendo assim, os limites de detecção do método proposto foram estimados em 0,23 mg g^{-1} para Al e 1,30, 1,61, 1,77 e 7,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn, Cd, Cu e Ni, respectivamente, sendo adequados para aplicação.

4 CONCLUSÃO

A otimização multivariada das variáveis do sistema de geração de hidretos (HG-AAS) com o objetivo de maximizar o sinal analítico do equipamento para detecção de As foi realizada. A análise dos parâmetros da tabela ANOVA indicam que o modelo quadrático desenvolvido é estatisticamente significativo. Os agentes redutor e carreador foram definidos como 0,5% m v⁻¹ NaBH₄ em 0,05% m v⁻¹ NaOH e 10% v v⁻¹ HCl, respectivamente, como condições ótimas.

A otimização multivariada dos parâmetros do processo de extração assistida por ultrassom para determinação de metais potencialmente tóxicos em amostras de solo foi realizada e a significância estatística do modelo foi avaliada por meio da análise dos parâmetros da Tabela ANOVA.

A análise das superfícies de resposta e contorno, que relacionaram os parâmetros de tipos de ácidos da solução extratora e o tempo de extração com a concentração final obtida do elemento em estudo, e a verificação da exatidão do método proposto por meio da aplicação de amostras de referência com quantidades certificadas dos analitos em estudo concluíram condições ótimas do método proposto como 12,08 mol L⁻¹ para concentração de HCl na solução extratora e 30 minutos de tempo de extração para determinação de As total, e 3,00, 3,60 e 2,78 mol L⁻¹ para concentrações de HCl, HNO₃ e HF na solução extratora e 60 minutos de tempo de extração para determinação de Al, Cd, Cu, Ni e Zn.

De acordo com os teste *t* de *Student* com 95% de confiança, as determinações dos teores de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de referência que continham quantidades conhecidas dos analitos a partir do método proposto estava em perfeita concordância com as concentrações dos certificados.

Os parâmetros de mérito indicaram que o método proposto é preciso, com valores de desvio padrão relativo (RSD) variando de 0,33 a 8,18% e o limite de detecção foi de 0,24, 1,30, 1,61, 1,77 e 7,39 µg g⁻¹ para As total, Zn, Cd, Cu e Ni, respectivamente, e 0,23 mg g⁻¹ para Al, sendo adequado para aplicação.

Dessa forma, conclui-se que o método proposto de extração assistida por ultrassom para determinação dos elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo apresentou-se como uma técnica simples, sensível, efetiva e alternativa aos métodos laboriosos de digestão ácida de amostra prévios à espectrometria de absorção atômica, visto que a extração assistida por ultrassom possibilitou a utilização de 2 mL de solução extratora e 0,1 g de amostra de solo, enquanto que a digestão ácida utiliza-se de 10 mL de ácido concentrado e entre 1 e 2 g de amostra (USEPA, 1996).

Parte II - Avaliação ambiental dos teores de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn de solos destinados à agricultura convencional e mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, Paraná.

1 OBJETIVOS

O objetivo geral da Parte II foi realizar a aplicação analítica dos métodos propostos pelo Parte I em amostras de solo reais de oito diferentes locais das cidades de Ponta Grossa e Guarapuava no intuito de correlacionar as quantidades presentes de elementos potencialmente tóxicos de áreas de agricultura convencional e suas áreas de mata nativa adjacentes em profundidades de até 20 cm, como determinado pela Resolução nº 460/2013 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2013).

Os objetivos específicos delineados para este estudo abrangeram:

- Determinação de elementos potencialmente tóxicos pelos métodos propostos pelo Parte I (extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica);
- Avaliar as concentrações obtidas dos elementos potencialmente tóxicos em relação à legislação vigente para solos destinados à agricultura convencional e solos de mata nativa;
- Avaliar o risco ecológico de contaminação de elementos potencialmente tóxicos nos solos em estudo por meio do índice de geoacumulação, fator de enriquecimento, fator de contaminação e índice de carga poluente.

2 METODOLOGIA

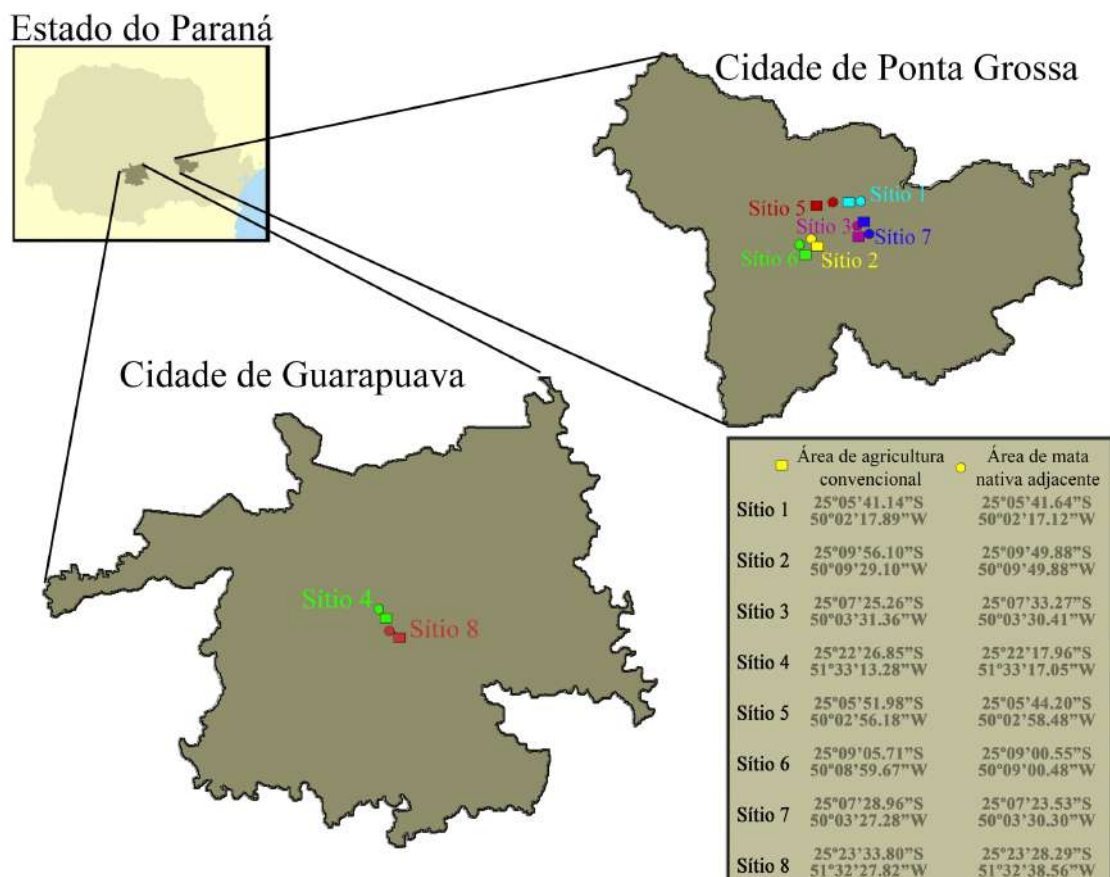
2.1 AMOSTRAS DE SOLO

A aplicação analítica foi realizada em amostras de solo de oito diferentes locais das cidades de Ponta Grossa e Guarapuava, apresentado no mapa esquematizado na Figura 3, classificados previamente pela aplicabilidade (solo proveniente de agricultura convencional e mata nativa), tipo de solo (latossolo e cambissolo) e profundidade de coleta (até 20 cm).

As amostras de solo foram coletadas por José Alfredo Santos de acordo com a metodologia descrita pelo Embrapa. Após a coleta, as amostras foram secas em temperatura de $30 \pm 5^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar (SL 102, SOLAB), homogeneizada em moinho de bolas (MM200, RETSCH) em 20 Hz de frequência de vibração e 20 min de operação utilizando aparato de ágata. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em malhas de nylon em diâmetro de $81 \mu\text{m}$.

O Anexo A apresenta o histórico de uso dos solos aplicados neste estudo.

Figura 3 – Mapa esquemático das regiões do estado do Paraná nas quais os teores de elementos potencialmente tóxicos foram avaliados.



Autoria: Fabiano Piechontcoski.

2.2 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO

A determinação das concentrações de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn foi realizada aplicando os métodos desenvolvidos no Parte I, em que a extração assistida por ultrassom foi utilizada para extração dos elementos de amostras de solo. A espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos foi utilizada para determinação de As total, enquanto que a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama foi utilizada para os demais elementos.

2.3 AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS SOLOS DE AGRICULTURA CONVENCIONAL DE REGIÕES DO ESTADO DO PARANÁ

As concentrações dos elementos estudados nos solos foi avaliado em estudo segundo a lista de valores orientadores para solos disponibilizada Resolução CONAMA nº 460/2013, a qual possui valores de referência para prevenção e para investigação de solos agrícolas brasileiros (BRASIL, 2013).

Além disso, a avaliação da contaminação de elementos potencialmente tóxicos em solos destinados à agricultura convencional foi determinado a partir do índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de enriquecimento (EF), fator de contaminação (CF) e índice de carga poluente (PLI), que possibilitaram a avaliação da poluição do solo de origem antropogênica pelos elementos em estudo. Estes fatores foram previamente apresentados pelas Equações 1, 2, 3 e 4. A avaliação destes parâmetros tiveram por objetivo avaliar apenas a prática agrícola como fonte de poluição, não considerando fontes de poluição provenientes de outras fontes, como a deposição atmosférica.

Segundo o Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná (ITGC), os locais estudados, situados na Formação Folhelho Ponta Grossa, Furnas e Serra Geral, possuem teores elevados de alumínio, e, portanto, Al foi tido como elemento de referência (C_r e B_r) (MINEROPAR, 2001; MINEROPAR, 2006).

O Estado do Paraná não possui valores de antecedente geoquímico regional, mesmo que tenha sido previsto pela Resolução CONAMA nº 460/2013. Entretanto, para este estudo, valores de antecedente geoquímico regional (B_n e B_r) foram apontados a partir da determinação elementar em mata nativa adjacentes às áreas de agricultura, em que não houve mobilização por equipamentos agrícolas ou movimentação antropogênica, de forma a garantir a qualidade

estrutural do solo, obtendo um valor de antecedente geoquímico regional fiel de uma área preservada, principalmente porque a área está vegetada com espécies de campo nativo com ecossistema predominante da região e nunca foi mobilizada por atividades agrícolas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de elementos potencialmente tóxicos foi realizada em oito sítios das regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, Paraná, que compreendem solos do tipo cambissolo e latossolo, em características de solo destinado à agricultura convencional, a qual recebe adubação e de mata nativa adjacente às regiões de plantio. A Resolução CONAMA nº 460/2013 determina que a amostragem do solo para caracterização elementar deve ser realizada em uma profundidade de 0 a 20 cm.

Os métodos estudados na Parte I para determinação dos teores de As total, Al, Cd, Cu, Ni e Zn foram aplicados e os resultados obtidos são apresentados no Apêndice D.

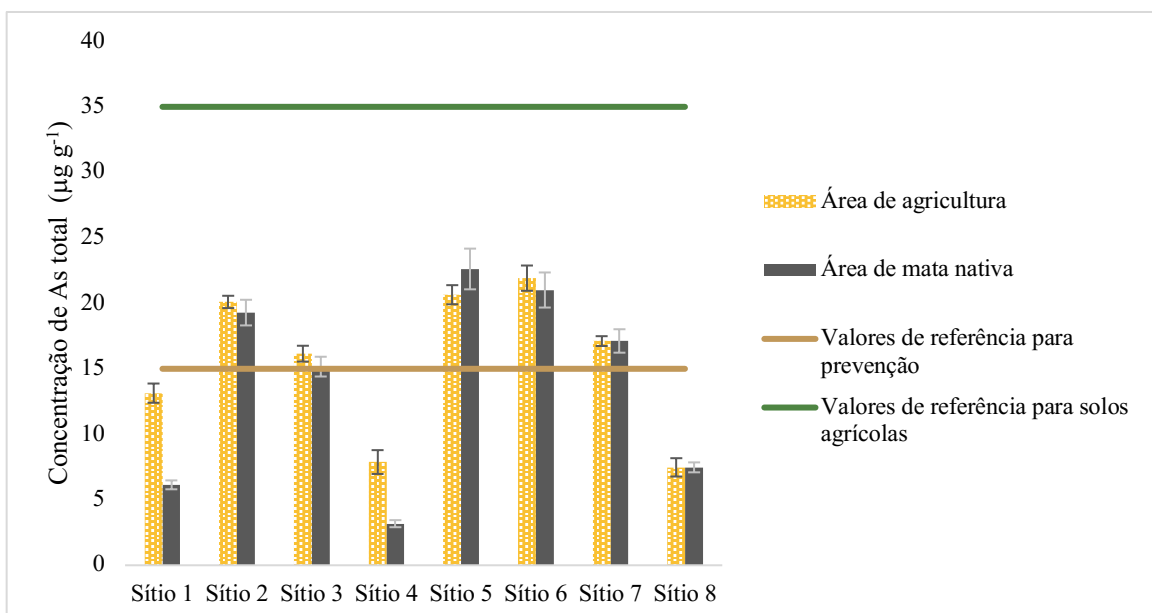
3.1 COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DOS ELEMENTOS E A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

Os solos estudados na Parte II foram avaliados segundo os valores orientadores de qualidade, apresentados pela Tabela 1.

Os Gráficos 12 ao 17 apresentam as concentrações obtidas dos elementos em estudo para uma profundidade de até 20 cm e os limites estipulados pela Resolução CONAMA nº 460/2013 para prevenção e para solos agrícolas.

As concentrações de As total determinadas para as amostras de solo de agricultura convencional e mata nativa nos sítios em estudo são apresentadas no Gráfico 12.

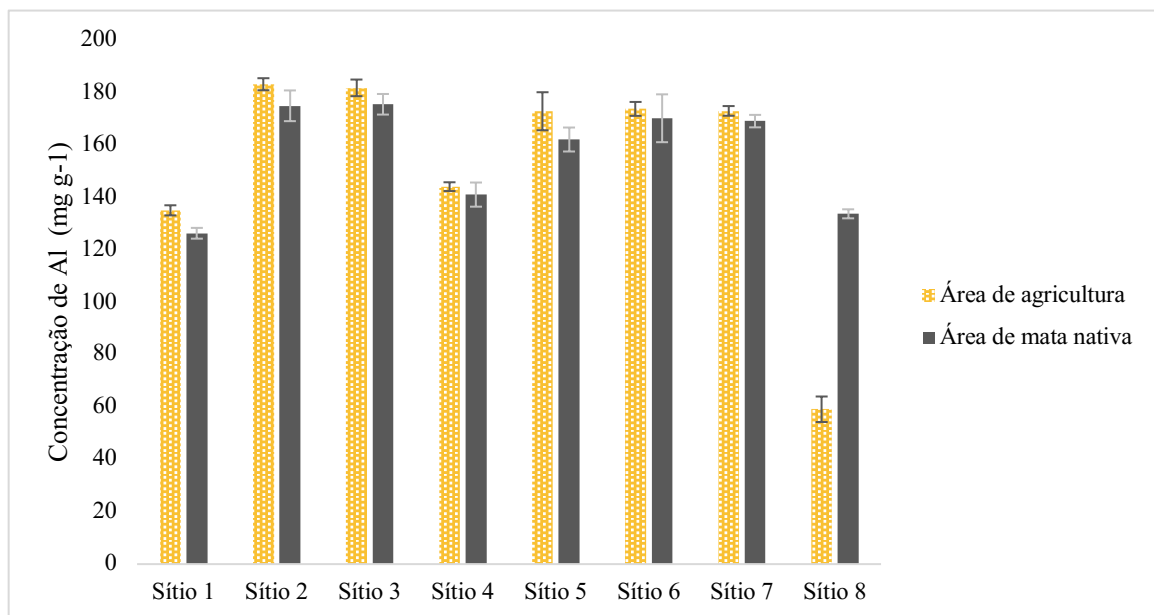
Gráfico 12 – Determinação dos teores de arsênio inorgânico total em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.



Todos os solos destinados à agricultura dos sítios estudados possuem valores de concentração abaixo do limite para solos agrícolas. Os sítios 2, 5, 6 e 7 apresentam solos de mata nativa com teores de As total acima dos limites considerados de prevenção, no entanto, estes são solos de mata nativa sem histórico de mobilização por atividades antropogênicas. A possibilidade dessa quantidade de As total ser natural do sítio estudado não deve ser descartada, visto que, segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), solos de característica orgânica e argilosa, como as amostras de solo estudadas, podem apresentar teores naturais de As total até 67 e 23 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados obtidos para determinação dos teores de Al nas amostras de solos são apresentados pelo Gráfico 13.

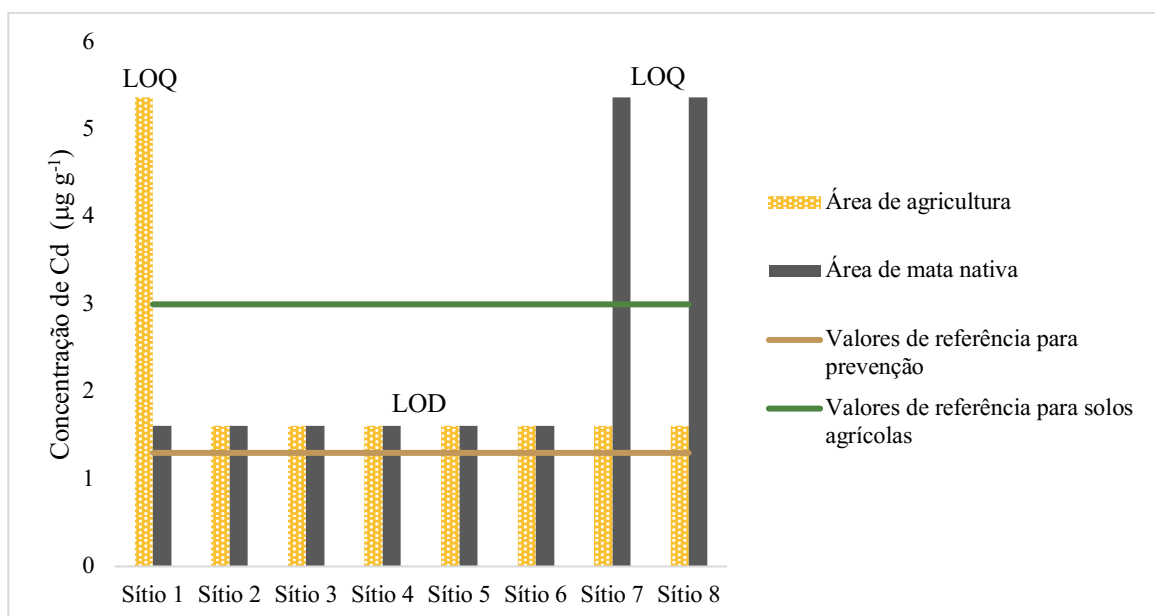
Gráfico 13 – Determinação dos teores de alumínio em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.



Os teores determinados de Al nas amostras de solo mostraram-se muito elevados para todos os sítios testados de acordo com o tipo de utilização do espaço, variando de 56,33±4,79 a 194,34±1,98 mg g^{-1} . Segundo o Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná (ITGC), os locais estudados, situados na Formação Folhelho Ponta Grossa, Furnas e Serra Geral possuem teores elevados de alumínio (MINEROPAR, 2001; MINEROPAR, 2006), condizente com a concentração excessiva do elemento no solo em estudo, principalmente ao observar que a concentração do elemento tende a aumentar com a profundidade.

O Gráfico 14 apresenta os resultados obtidos para determinação de Cd em amostras de solo. As concentrações de Cd para os sítios 2 a 8 de solos agrícolas e sítios 2 a 6 como solos de mata nativa ficaram abaixo do valor do LOD, dado por $1,61 \mu\text{g g}^{-1}$, ou seja, é impossível afirmar se a amostra possui ou não teores de Cd. Para os sítios 7 e 8 de solos de mata nativa e sítio 1 de solo agrícola, as concentrações de Cd ficaram abaixo do valor do LOQ, dado por $5,37 \mu\text{g g}^{-1}$, indicando que as amostras em questão possuem alguma quantidade de cádmio entre $1,61$ e $5,37 \mu\text{g g}^{-1}$, mas não é possível afirmar com exatidão a concentração. Dessa forma, não é possível afirmar se o solo está fora dos padrões estipulados pela legislação.

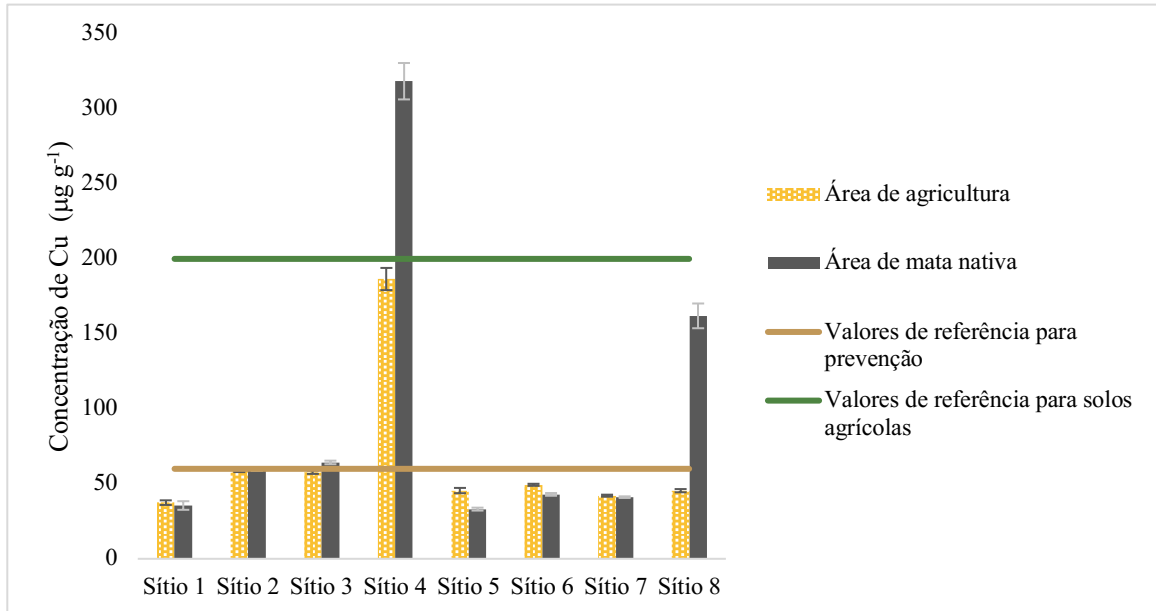
Gráfico 14 – Indicação dos teores de cádmio em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.



As concentrações de Cu determinadas para as amostras de solo de agricultura convencional e mata nativa nos sítios em estudo são apresentadas no Gráfico 15. Os solos destinados à agricultura convencional dos sítios de 1 a 8 obtiveram teores menores que o limite indicado pelo valor de referência para solos agrícolas (BRASIL, 2013) dado em $200 \mu\text{g g}^{-1}$. No entanto, considerando o valor de referência para prevenção de contaminação em $60 \mu\text{g g}^{-1}$, os solos de mata nativa dos sítios 3, 4 e 8 apresentaram valores acima do permitido, com atenção especial ao Sítio 4 e 8 que estão situadas na Formação Serra Geral que já foi reportada por possuir incomuns filmes de cobre (TAZAKI et al, 1988). Cita-se em especial a possibilidade de contaminação do solo destinado à agricultura do Sítio 4, visto que solo em questão é muito mobilizado por implementos agrícolas e apresenta adubação pesada com N-P-K > 2000 kg ha^{-1} .

Segundo Kabata-Pendias (2001), o uso de fertilizantes, sprays e resíduos agrícolas podem levar a contaminação do solo pelo elemento.

Gráfico 15 – Determinação dos teores de cobre em amostras de solo de destinadas à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.



As concentrações de Ni e Zn determinadas para as amostras de solo de agricultura convencional e mata nativa nos sítios em estudo são apresentadas nos Gráficos 16 e 17, respectivamente. De acordo com os valores de referência para contaminação do solo por Ni e Zn, dado por 30 e 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ como limites de prevenção de contaminação, e 70 e 450 $\mu\text{g g}^{-1}$ como limites para áreas agrícolas, respectivamente (BRASIL, 2013), todos os sítios estudados estão abaixo dos limites apresentados, considerando os desvios padrão associadas as determinações, com exceção do sítio 4 para mata nativa.

Gráfico 16 – Determinação dos teores de níquel em amostras de solo de destinados à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.

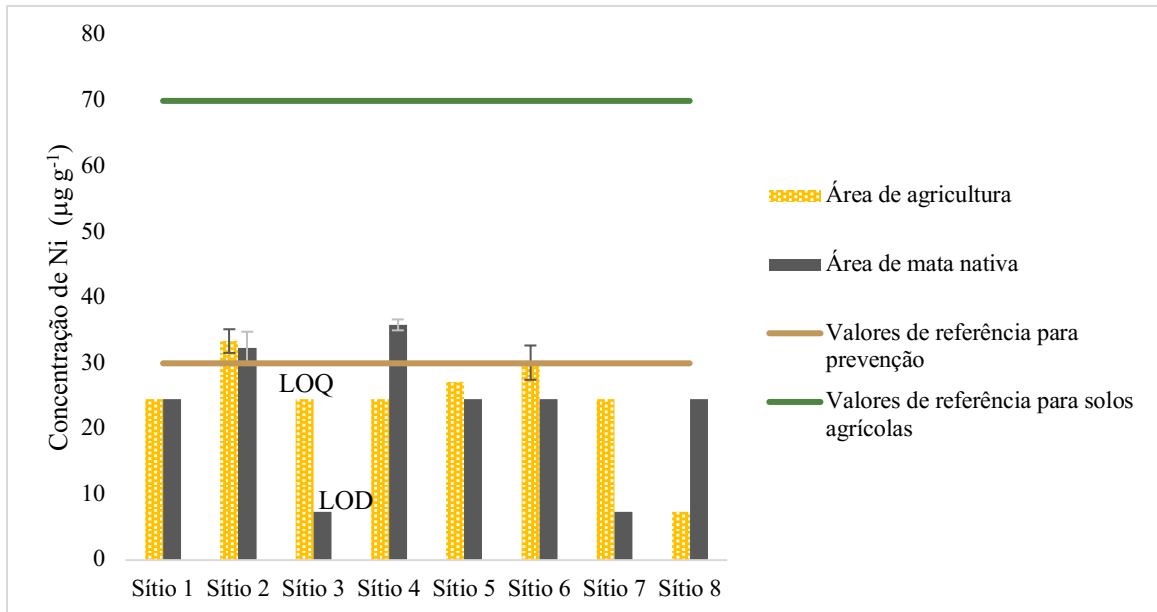
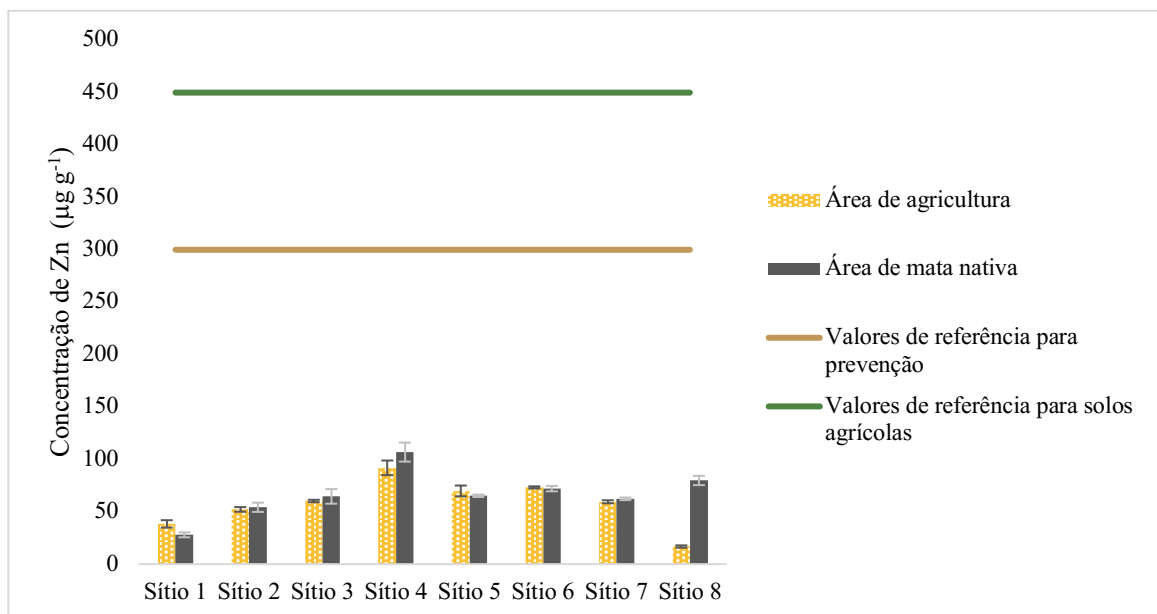


Gráfico 17 – Determinação dos teores de zinco em amostras de solo de destinadas à agricultura convencional e áreas de mata nativa de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, PR.



Além disso, em comparação dos valores de investigação de solos agrícolas estipulados pela legislação brasileira e os valores críticos de fitotoxicidade para os elementos em estudo apresentado previamente na Tabela 2, observa-se que somente a concentração de cádmio, em $3 \mu\text{g g}^{-1}$, encontra-se abaixo da faixa de valores críticos. Portanto, a cautela na avaliação de solos agrícolas faz-se necessária para que as plantas cultivadas não tenham contaminação por

elementos potencialmente tóxicos, visto que algumas plantas não apresentam sinais de toxicidade pela presença de substâncias como arsênio, cádmio e cobre, mas que os níveis presentes podem ser acima do permitido para o consumo de seres humanos (KLAASSEN, 2008).

3.2 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE SOLOS MOBILIZADOS POR AÇÕES ANTROPOGÊNICAS

Neste trabalho, o estudo da quantidade de elementos potencialmente tóxicos foi avaliado em solos destinados à agricultura convencional, em que foi possível avaliar o grau de contaminação a partir dessa atividade antropogênica em específico. O índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de enriquecimento de elementos-traço (EF), fator de contaminação (CF) e índice de carga poluente (PLI) foram determinados para atingir este objetivo em 8 sítios. Como esses parâmetros avaliam a grau de contaminação de um sítio devido a fontes antropogênicas, a determinação elementar em mata nativa adjacentes às áreas de agricultura em que não houve mobilização por equipamentos agrícolas ou antropogênica foi essencial para obter um valor de antecedente geoquímico regional fiel de uma área preservada.

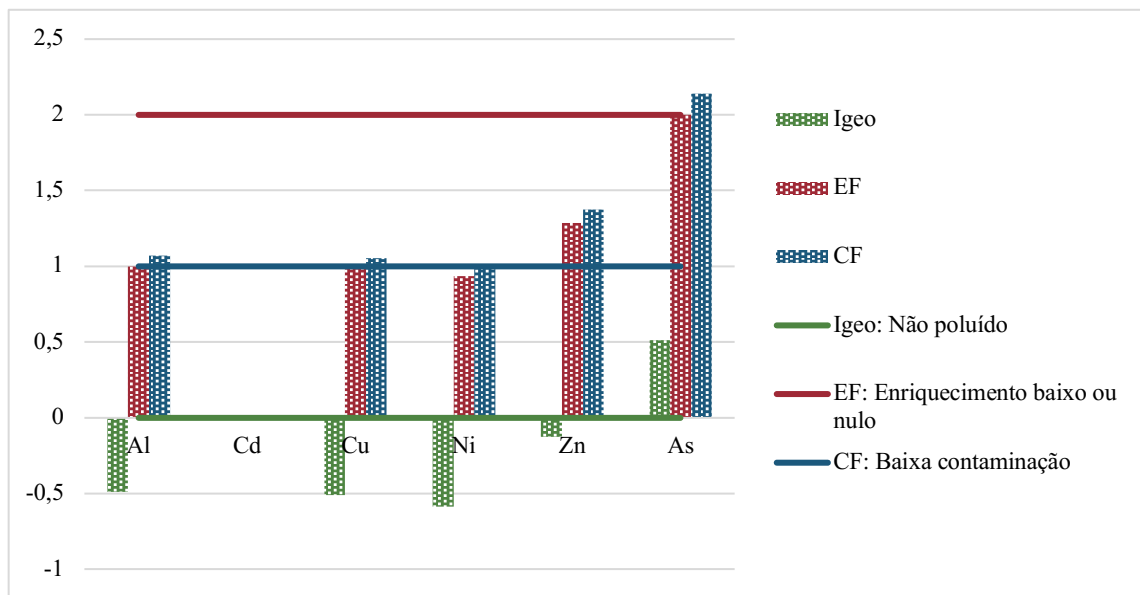
Os Gráficos 18 a 25 apresentam a representação gráfica dos valores obtidos para os parâmetros I_{geo} , EF e CF para cada sítio estudado em relação dos elementos determinados neste trabalho, bem como os limites estipulados para os parâmetros I_{geo} , EF e CF que caracterizam a o sítio estudado como praticamente não poluído, enriquecimento baixo ou nulo e com baixa contaminação, a fins de visualização. Além disso, nos Gráficos apresentados é possível visualizar o nível máximo que caracteriza o solo como não poluído (pelo I_{geo}), com enriquecimento baixo ou nulo (pelo EF) e baixa contaminação (pelo CF), como apresentados pelas Tabelas 3, 4 e 5.

No caso específico de todos os sítios para determinação de Cd e dos sítios 3 e 7 para determinação de Ni, não foi possível determinar os parâmetros, visto que a concentração determinada dos elementos citados para os solos em estudos foram incertas devido às concentrações de LOD e LOQ. No entanto, é possível afirmar que, dentro das faixas que abrangem o LOD e LOQ para os referidos elementos, o solo em questão pode ser classificado entre não poluído, levando em consideração que as concentrações obtidas para os elementos encontram-se abaixo do valor de prevenção de poluição estipulado pela legislação brasileira.

Para o sítio 1, apresentado pelo Gráfico 18, observa-se que a avaliação do índice de geoacumulação dos elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas apresentou-se como

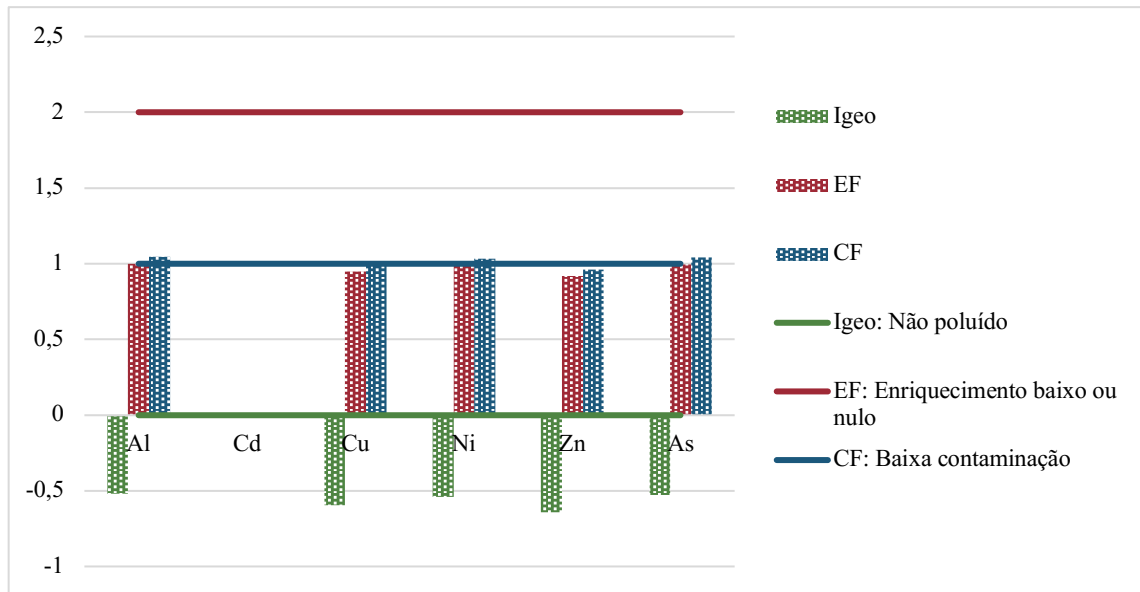
um solo não poluído para os elementos Al, Cu, Ni e Zn e não poluído a moderadamente poluído por As. Os fatores de enriquecimento, forte indicador de poluição por via antropogênica, indicaram que os solos destinados à agricultura convencional podem ser considerados com enriquecimento baixo ou nulo para os elementos em estudo, em exceção do elemento Zn. Como reportado na literatura, práticas de agricultura convencional com a aplicação de fertilizantes do tipo super fosfatados são frequentemente causa de aumento na concentração de Zn (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Os fatores de contaminação indicaram que todos os solos estudados apresentaram contaminação baixa a moderada para os elementos em estudo, na faixa de 1,05 a 2,14, na ordem Ni < Cu < Al < Zn < As. A partir dos fatores de contaminação, foi possível estimar o índice de carga poluente (PLI) dos elementos estudados no sítio 1, determinado em 1,27. Segundo Tomlinson et al (1980), valores de PLI acima de 1 indicam poluição, e quanto maior que 1, mais poluído.

Gráfico 18 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 1 por meio dos parâmetros I_{geo}, EF e CF.



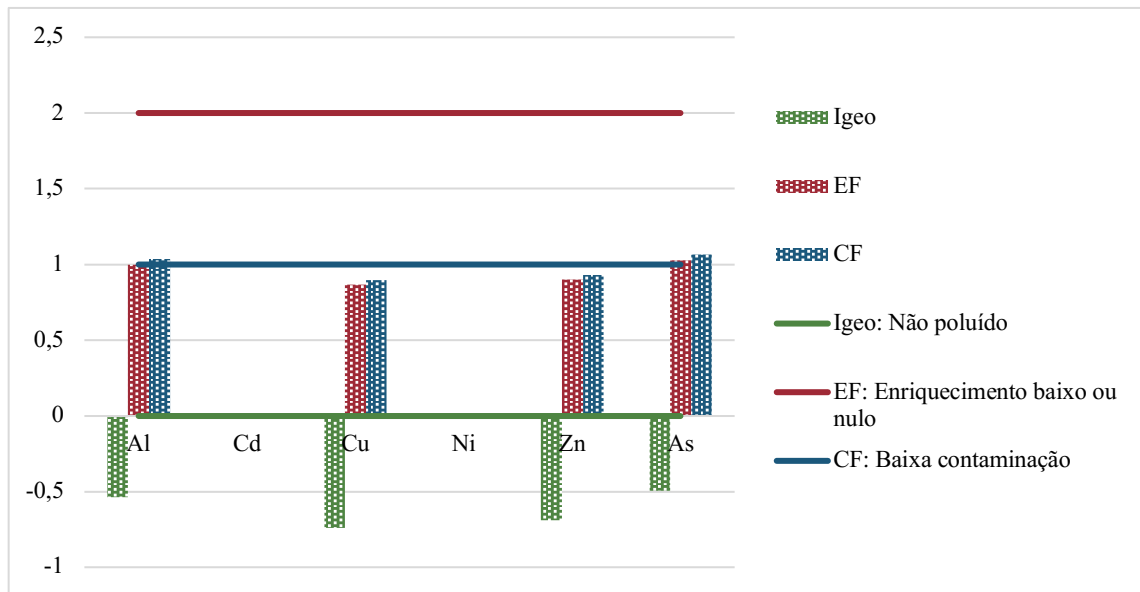
O sítio 2, representado pelo Gráfico 19, foi caracterizado como um solo não poluído pelo índice de geoacumulação e com enriquecimento baixo ou nulo, para os elementos em estudo. Os fatores de contaminação indicaram que todos os solos estudados apresentaram contaminação baixa a moderada para os elementos em estudo, na faixa de 0,96 a 1,05, na ordem Zn < Cu < Ni < As < Al. O índice de carga poluente (PLI) dos elementos estudados no sítio 2 foi determinado em 1,01, caracterizando um solo com baixa poluição (TOMLINSON et al, 1980).

Gráfico 19 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 2 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



A avaliação dos índices de geoacumulação e fatores de enriquecimento dos elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas do sítio 3, apresentado pelo Gráfico 20, indicou que o solo em estudo tem características de um solo não poluído com enriquecimento baixo ou nulo. Os fatores de contaminação indicaram que os solos possuem baixa contaminação para os elementos em estudo, com exceção do Al e As, que apresentam valores de CF de 1,03 e 1,07, respectivamente. Adicionalmente, o índice de carga poluente foi determinado em 0,98, caracterizando o solo como não poluído.

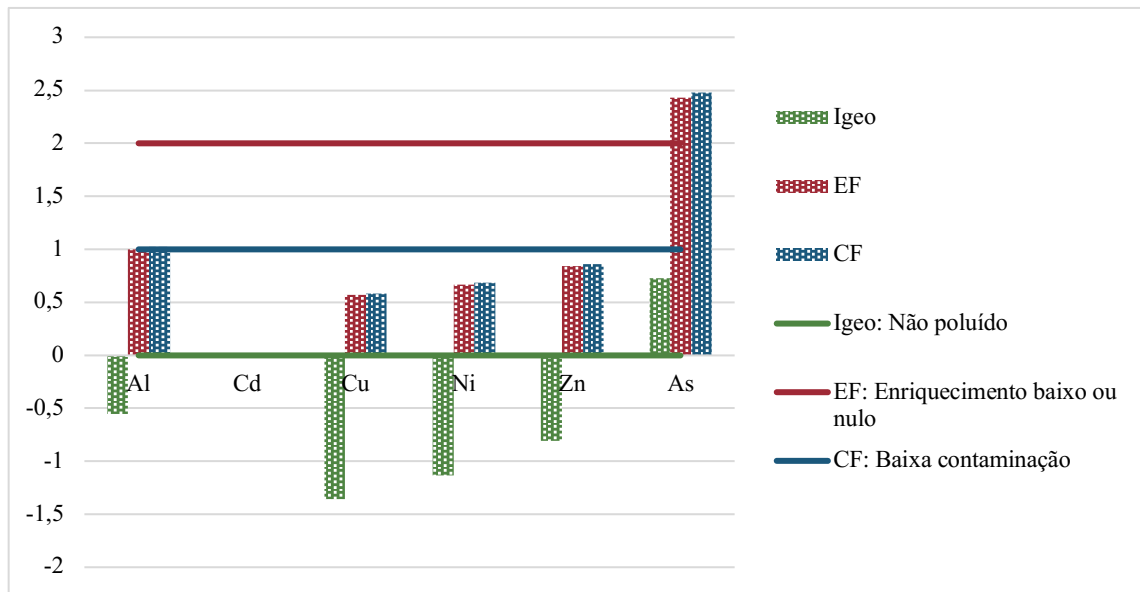
Gráfico 20 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 3 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



Para o sítio 4, apresentado pelo Gráfico 21, a avaliação do índice de geoacumulação o índice de carga poluente, dado por 0,97, dos elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas indicou que o solo em estudo tem características de um não poluído. Os fatores de enriquecimento e contaminação indicaram que sítio 4 pode ser considerado com enriquecimento baixo ou nulo e baixa contaminação para os elementos em estudo, com exceção do elemento As. Os valores de CF situaram-se na faixa de 0,58 a 2,48, na ordem $Ni < Cu < Zn < Al < As$.

As práticas de agricultura convencional, com a aplicação de pesticidas, fertilizantes e lodo de esgoto podem ser uma fonte significativa de As (SAXE et al, 2009). De acordo com o histórico de utilização do solo disponibilizado no Anexo A, o sítio 4 aplica adubação pesada na escala de $> 2000 \text{ kg ha}^{-1}$, sendo que, dentre os 8 sítios estudados, este é o que apresenta maior carga de adubação. Possivelmente esta é a causa do teor mais elevado de As em comparação com os outros sítios.

Gráfico 21 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 4 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



De acordo com os índices de geoacumulação e fatores de enriquecimento, os sítios 5 e 6, representados nos Gráficos 22 e 23, respectivamente, não indicam possuir poluição e enriquecimento associados aos elementos em estudo. Entretanto, os fatores de contaminação indicaram que todos os solos estudados apresentaram contaminação baixa a moderada para os elementos em estudo, na faixa de 0,91 a 1,37, na ordem de $As < Al < Zn < Ni < Cu$ para o sítio 5 e 1,01 a 1,22, na ordem $Zn < Al < As < Cu < Ni$ para o sítio 6. Essa conclusão foi suportada também pelo índice de carga poluente dos elementos estudados de 1,10 para ambos sítios, caracterizando um solo com poluição, ainda que baixa.

Gráfico 22 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 5 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.

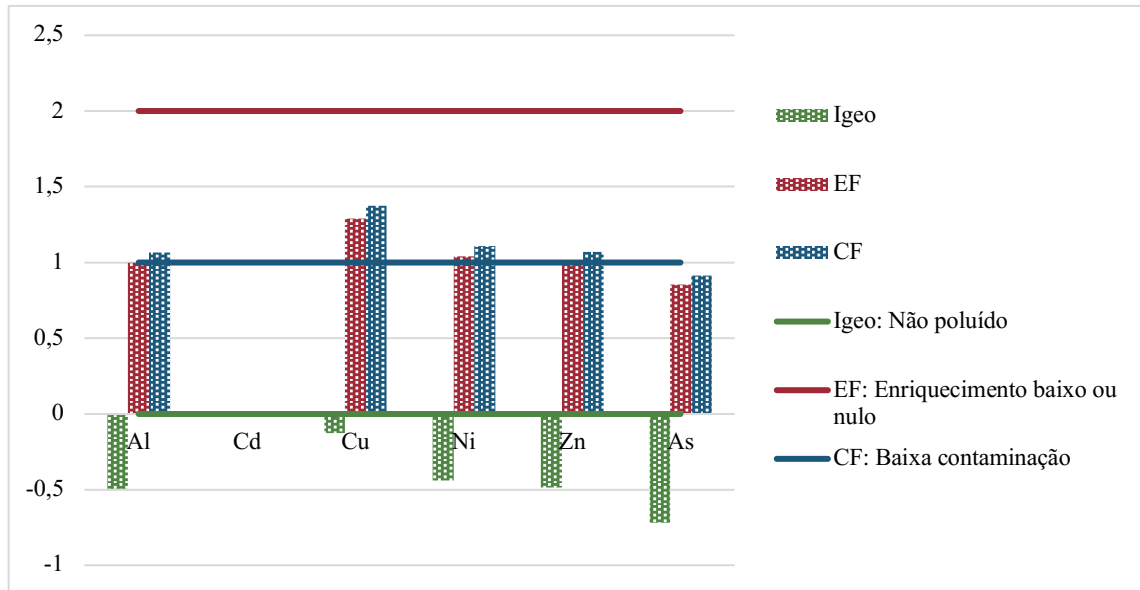
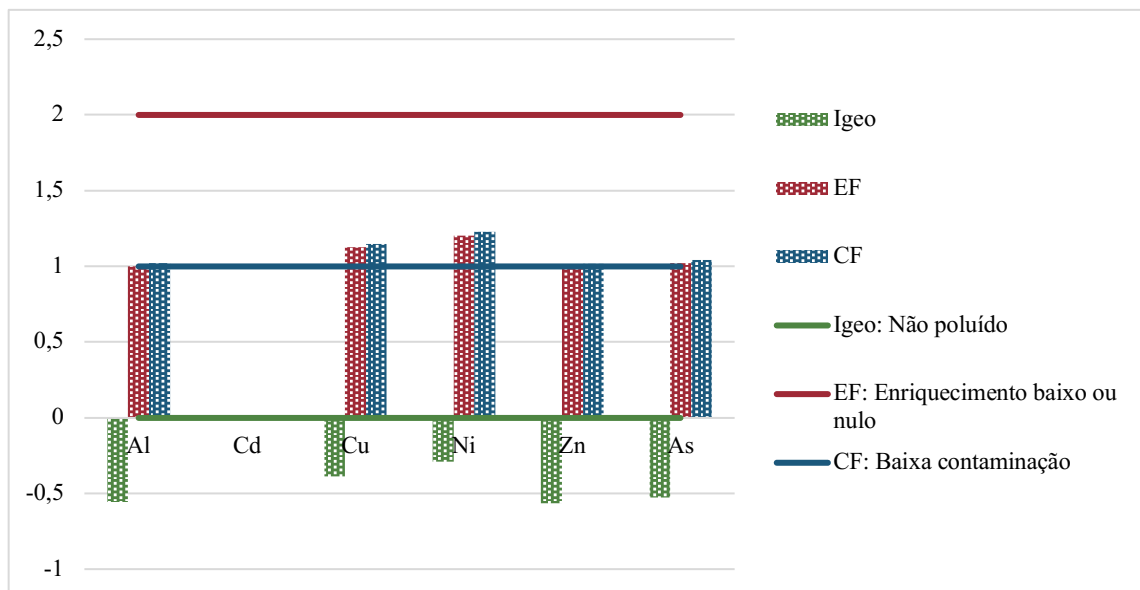
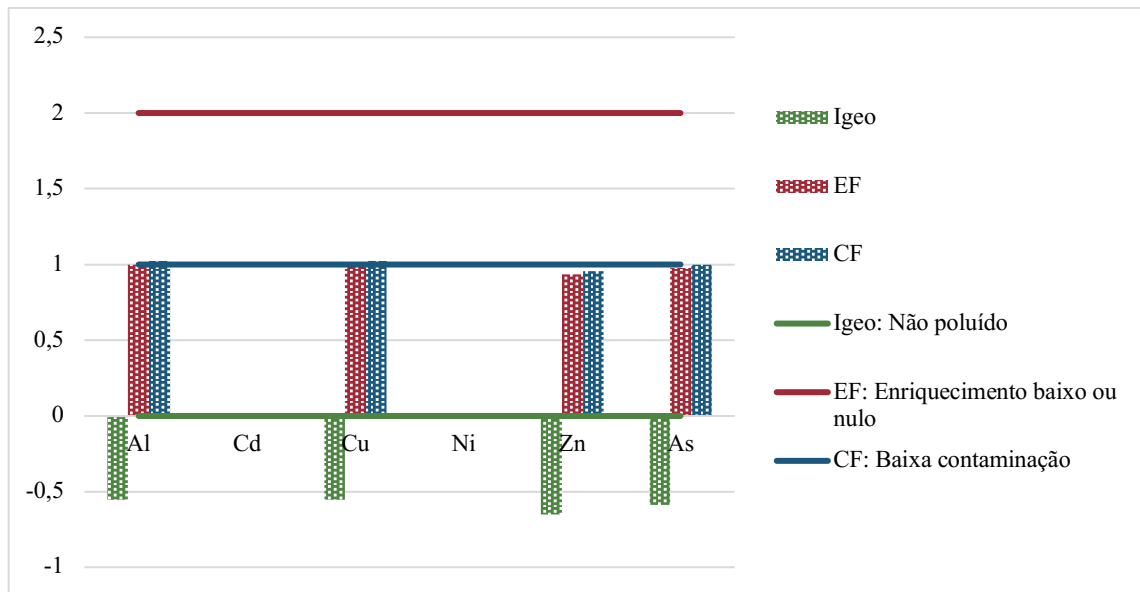


Gráfico 23 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 6 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



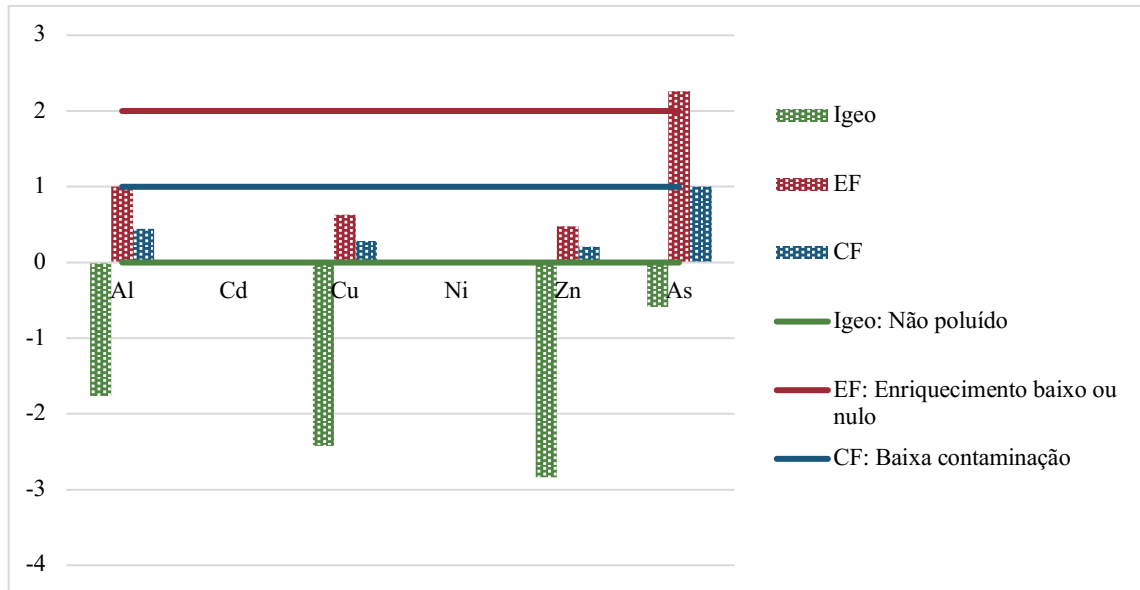
A avaliação do índice de geoacumulação, fatores de enriquecimento e contaminação dos elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas do sítio 7, apresentado pelo Gráfico 24, indicou que o solo em estudo tem características de um não poluído, com enriquecimento baixo ou nulo e baixa contaminação. Adicionalmente, o índice de carga poluente foi determinado em 0,99, caracterizando o solo como não poluído.

Gráfico 24 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 7 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



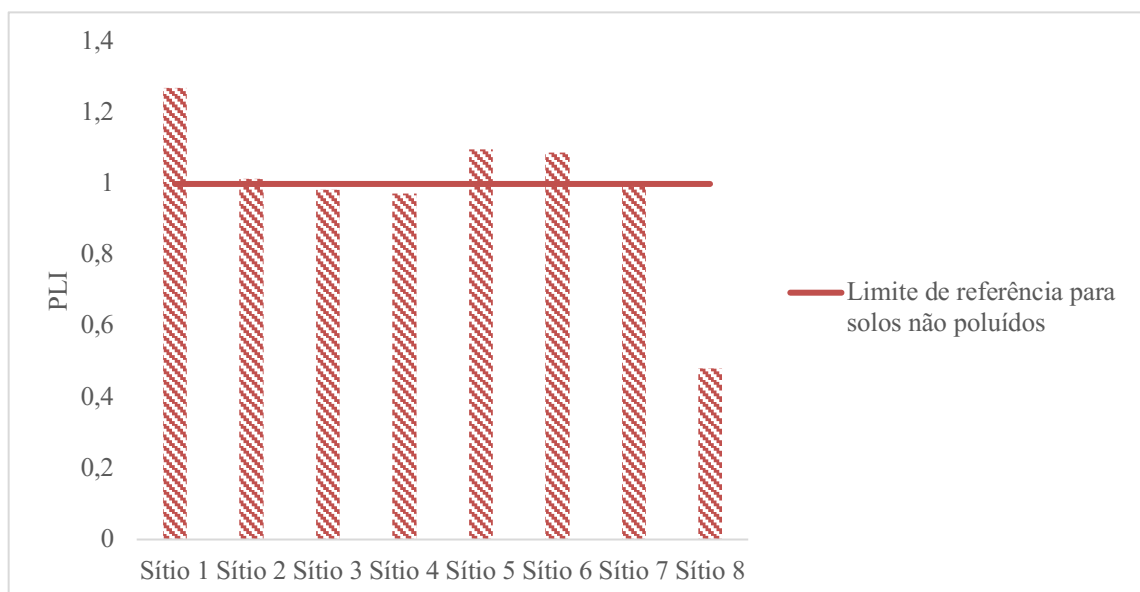
O solo agrícola do sítio 8, apresentado pelo Gráfico 25, foi caracterizado como não poluído e com baixa contaminação para os elementos estudados, de acordo com os índices de geoacumulação, fatores de contaminação e índice de carga poluente, determinado em 0,40. Entretanto, o fator de enriquecimento para o elemento As no solo classificou-o com enriquecimento moderado de As, ou seja, apresenta fortes indícios de atividade antropogênica como fonte de poluição (YAN et al, 2018). Como explanado anteriormente, é possível que a utilização de fertilizantes e pesticidas esteja diretamente relacionado ao aumento da quantidade de As presente no solo (SAXE et al, 2009).

Gráfico 25 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional do sítio 8 por meio dos parâmetros I_{geo} , EF e CF.



O índice de carga poluente (PLI) também possibilita a comparação dos graus de poluição por ações antropogênicas entre os sítios estudados. Além disso, o parâmetro considera que valores abaixo de 1 e acima de 1 podem caracterizar o solo como não poluído e poluído pelos elementos em estudo, respectivamente (TOMLINSON et al, 1980). Dessa forma, o Gráfico 26 apresenta os valores estimados de PLI determinados para os solos destinados à prática agrícola estudados.

Gráfico 26 – Representação gráfica da avaliação dos solos destinados à agricultura convencional de todos os sítios estudados pelo parâmetro PLI.



O Gráfico 26 indica que, com exceção do sítio 8, os sítios estudados se encontram muito próximos do limite dado pelo parâmetro. Além disso, a ordem de poluição determinada pelo PLI foi de Sítio 8 < Sítio 4 < Sítio 3 < Sítio 7 < Sítio 2 < Sítio 6 < Sítio 5 < Sítio 1. Observa-se que para o Sítio 4, caracterizado por apresentar valores elevados dos fatores de contaminação e enriquecimento, está em segundo lugar de sítio menos poluído. Entretanto, como citado pelo autor, o valor de PLI deve ser utilizado com cautela e associado a outros índices para confirmação, pois ser mascarado por valores de CF pequenos, como é o caso do Sítio 4.

O fator de contaminação foi determinado a partir da avaliação de um elemento em solo agrícola e sua respectiva concentração no antecedente geoquímico regional, dado pela determinação do elemento em mata nativa adjacente à área de agricultura, e, portanto, foi possível determinar fielmente se as concentrações do elemento estudado no solo agrícola são provenientes de ação antropogênica. Em análise aos fatores de contaminação determinados para os sítios em estudo, observou-se que as concentrações de As foram as que apresentam valores maiores de CF. A ordem de poluição determinada pelo fator de contaminação para concentrações de As é de Sítio 5 < Sítio 7 < Sítio 8 < Sítio 2 < Sítio 6 < Sítio 3 < Sítio 1 < Sítio 4, em que o menor valor de CF é dado em 0,91 e o maior em 2,48. Além disso, de acordo com a legislação brasileira, todos os solos agrícolas apresentaram teores de As total dentro dos limites.

Conclui-se que apenas a avaliação de solos destinados às práticas agrícolas pelos limites apresentados pela legislação brasileira não é suficiente para afirmar se o solo estudado encontra-se com excesso de elementos devido a fontes antropogênicas, ou ainda, que o solo não encontra-se poluído. Sendo assim, a avaliação adicional dos parâmetros de índice de geoacumulação, fatores de enriquecimento e contaminação, e índice de carga poluente faz-se necessária quando solos mobilizados por uma ação humana direta, como solos destinados à agricultura, são estudados para a determinação de elementos potencialmente tóxicos.

4 CONCLUSÃO

Os métodos propostos para determinação de As total por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos e Al, Cd, Cu, Ni e Zn por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama utilizando a técnica de pré-tratamento de amostras intitulada extração assistida por ultrassom mostrou-se simples, efetiva, sensível e rápida para determinação dos elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo de regiões das cidades de Ponta Grossa e Guarapuava, no estado do Paraná, nomeadas de sítios 1 a 8 e avaliadas para solos de agricultura convencional e solos de mata nativa adjacentes às áreas de agricultura estudadas.

As concentrações obtidas dos elementos potencialmente tóxicos foram comparadas com os valores orientadores de qualidade para prevenção de contaminação e de investigação de solos agrícolas apresentados pela Resolução CONAMA nº 460 datada de 30 de dezembro de 2013. Os sítios 1 a 8 apresentaram teores elevados de Al, característica específica das formações rochosas Folhelho Ponta Grossa, Furnas e Serra Geral. Os demais elementos não apresentaram concentrações elevadas que demandam investigação, segundo a legislação brasileira.

A avaliação da concentração dos elementos estudados devido à mobilização dos solos pela ação antropogênica de agricultura foi realizada por meio do índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de enriquecimento de elementos-traço (EF), fator de contaminação (CF) e índice de carga poluente (PLI). O índice de carga poluente (PLI) também possibilita a comparação dos graus de poluição por ações antropogênicas entre os sítios estudados (TOMLINSON et al, 1980).

Todos os sítios apresentaram concentrações estipuladas em solo com baixo a moderada poluição, com enriquecimento baixo a nulo, com exceção de casos particulares apresentados em seguida. PLI indicou a ordem de poluição crescente como Sítio 8 < Sítio 4 < Sítio 3 < Sítio 7 < Sítio 2 < Sítio 6 < Sítio 5 < Sítio 1, em que o menor valor de PLI é dado em 0,40 e o maior em 1,27, sendo valores de PLI acima de 1 já apresentam níveis de poluição. CF indicou a ordem de poluição crescente para As total como Sítio 5 < Sítio 7 < Sítio 8 < Sítio 2 < Sítio 6 < Sítio 3 < Sítio 1 < Sítio 4, em que o menor valor de CF é dado em 0,91 e o maior em 2,48, sendo que valores menores que 1 e valores entre 1 e 3 indicam baixa e moderada contaminação, respectivamente.

Em suma, a estimativa de poluição de solos destinados à agricultura no que se diz a concentração de elementos potencialmente tóxicos deve ser avaliado não apenas pela legislação brasileira, mas também por parâmetros que avaliam a influência da mobilização agrícola (uso de fertilizantes, pesticidas, entre outros) na concentração dos elementos no solo, visto que nem sempre um solo dentro dos limites previstos pela legislação apresentam concentrações seguras.

REFERÊNCIAS

ABDULLAHI, M. S. Chapter 18 - Soil Contamination, Remediation and Plants: Prospects and Challenges. In: HAKEEM, K. R.; SABIR, M.; ÖZTÜRK, M.; MERMUT, A. R. (Ed.). **Soil Remediation and Plants**, Academic Press, San Diego, p. 525-546, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00018-8>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

AHMAD, W.; NAJEEB, U.; ZIA, M. H. Chapter 2 - Soil Contamination with Metals: Sources, Types and Implications. In: HAKEEM, K. R.; SABIR, M.; ÖZTÜRK, M.; MERMUT, A. R. (Ed.). **Soil Remediation and Plants**, Academic Press, San Diego, p. 37-61, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00002-4>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ALI, Z.; WAHEED, H.; KAZI, A. G.; HAYAT, A. AHMAD, M. Chapter 16 - Duckweed: An Efficient Hyperaccumulator of Heavy Metals in Water Bodies. In: AHMAD, P. (Ed.). **Plant Metal Interaction**, Elsevier, p.411-429, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803158-2.00016-3>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Blackie Academic and Professional, Londres, 368p., 1995.

ANTONY, J. 4 - A Systematic Methodology for Design of Experiments. In: ANTONY, J. (Ed.). **Design of Experiments for Engineers and Scientists (Second Edition)**, Elsevier, p.33-50, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099417-8.00004-3>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **ATSDR's Substance Priority List**. U.S. Department of Health and Human Services, 2017. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Arsenic**. U.S. Department of Health and Human Services, 2007. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Copper**. U.S. Department of Health and Human Services, 2004. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Nickel**. U.S. Department of Health and Human Services, 2005. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Zinc**. U.S. Department of Health and Human Services, 2005. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2 ed., The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, U.S.A, 1993.

BELL, F. G. Chapter 1 - Properties and classification of soils. In: **Engineering Properties of Soils and Rocks (Third Edition)**, Butterworth-Heinemann, p.1-27, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-0489-5.50004-4>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

BENDICHO C.; LAVILLA, I. Ultrasound-Assisted Metal Extractions. In: REEDIJK, J. (Ed.) **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, Amsterdam, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.04953-2>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

BETTINELLI, M.; BEONE, G. N.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, n. 2, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01123-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01123-5)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

BOHDÁLKOVÁ, L.; BOHDÁLEK, P.; BRÍZOVÁ, E.; PACHEROVÁ, P.; KUBĚNA, A. A. Atmospheric metal pollution records in the Kovářská Bog (Czech Republic) as an indicator of anthropogenic activities over the last three millennia. **Science of The Total Environment**, v.633, p.857-874, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.142>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

BRASIL. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2009.

BRASIL. **Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013**. Publicado no DOU nº 253, de 31/12/2013. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2013.

CACHADA, A.; ROCHA-SANTOS, T.; DUARTE, A. C. Chapter 1 - Soil and Pollution: An Introduction to the Main Issues. **Soil Pollution**, Academic Press, p. 1-28, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00001-7>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CALLAO, M. P. Multivariate experimental design in environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 62, p. 86-92, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.009>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CALLENDER, E. 9.03 - Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Ed.). **Treatise on Geochemistry**, Pergamon, p.67-105, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09161-1>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: Fundamentos**. 6 ed., Editora LTC, 1988.

CASTRO, L.; CAPOTE, F. P. (Ed.). Chapter 3 Ultrasound-assisted sample digestion. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, Elsevier, v.26, p.69-97, 2007. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(07\)80019-9](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(07)80019-9)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CHEREMISINOFF, N. P. 4 - Elemental and structural characterization tests. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.). **Polymer Characterization**, William Andrew Publishing, p.43-81, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-081551403-9.50006-6>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CHOWDHURY, N. R.; GHOSH, S.; JOARDAR, M.; KAR, D.; ROYCHOWDHURY, T. Impact of arsenic contaminated groundwater used during domestic scale post harvesting of paddy crop in West Bengal: Arsenic partitioning in raw and parboiled whole grain. **Chemosphere**, v.211, p.173-184, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.128>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char. **Environmental International**, v.31, n.5, p.845–854, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.036>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

COLEMAN, D. C.; CALLAHAM, M. A.; CROSSLEY, D. A. Chapter 1 - Introduction to Soil: Historical Overview, Soil Science Basics, and the Fitness of the Soil Environment. In: COLEMAN, D. C.; CALLAHAM, M. A.; CROSSLEY, D. A. (Ed.). **Fundamentals of Soil Ecology (Third Edition)**, Academic Press, p.1-20, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805251-8.00001-6>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

D'UVILO, A.; DEDINA, J.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; WANG, Q.; WELZ, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v.83, n.6, p.1283-1340, 2011.

DEEPESH, V.; VERMA, V.K.; SUMA, K.; AJAY, S.; GNANAVELU, A.; MADHUSUDANAN, M. Evaluation of an organic soil amendment generated from municipal solid waste seeded with activated sewage sludge. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v.18, n.2, p.273-286, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10163-014-0329-8>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

DIEHL, L. O.; GATIBONI, T. L.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.40, Part B, p.24-29, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.012>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

DOULA, M. K.; SARRIS, A. Chapter 4 - Soil Environment. In: POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. (Ed). **Environment and Development**. Elsevier, Amsterdam, 2016, p.213-286. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62733-9.00004-6>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**, v.100, n.329, p.51-55, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.morpho.2015.12.003>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FATHIMA, S. J.; NALLAMUTHU, I.; KHANUM, F. 12 - Vitamins and minerals fortification using nanotechnology: bioavailability and Recommended Daily Allowances. In: GRUMEZESCU, A. M. (Ed.). **Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Nutrient Delivery**, Academic Press, p.457-496, 2017. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804304-2.00012-3>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, L.; GÓMEZ-NIETO, B.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. Direct determination of copper and zinc in alcoholic and non-alcoholic drinks using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry and internal standardization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.147, p.21-27, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.01>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FERNÁNDEZ, B.; LOBO, L.; PEREIRO, R. Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FERREIRA, S. L. C. CAIRES, A. O.; BORGES, T. S.; LIMA, A. M. D. S.; SILVA, L. O. B.; SANTOS, W. N. L. Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs. **Microchemical Journal**, v.131, p.163-169, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.12.004>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FINCH, H. J. S.; SAMUEL, A. M.; LANE, G. P. F. 3 - Soils and soil management. In: **Lockhart & Wiseman's Crop Husbandry Including Grassland (Ninth Edition)**, Woodhead Publishing, p.37-62, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1533/9781782423928.1.37>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

FLORA, S. J. S. 1 – Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In: FLORA, S. J. S., **Handbook of Arsenic Toxicology**, Academic Press, Oxford, p.1-49, 2015.

FRENA, M.; QUADROS, D. P. C.; CASTILHO, I. N. B.; GOIS, J. S.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; MADUREIRA, L. A. S. A novel extraction-based procedure for the determination of trace elements in estuarine sediment samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v.117, p.1-6, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.014>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

GARCÍA-FIGUEROA, A.; MILLOS, J.; BENDICHO, C.; LAVILLA, I. A critical assessment of ultrasound-assisted extraction as sample pre-treatment for fast determination of

multielements in seafood using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v.130, p.458-464, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.002>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research** v.14, p.975-1001, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

HARTWIG, A.; JAHNKE, G. Chapter 10 - Toxic Metals and Metalloids in Foods. In: SCHRENK, D.; CARTUS, A. **Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Chemical Contaminants and Residues in Food (Second Edition)**, Woodhead Publishing, p.209-222, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100674-0.00010-2>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

HENDEN, E.; İŞLEK, Y.; KAVAS, M.; AKSUNER, N.; YAYAYÜRÜK, O.; ÇİFTÇİ, T. D.; İLKTAÇ, R. A study of mechanism of nickel interferences in hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic and antimony. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.66, n.11-12, p.793-798, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.10.001>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

HILL, S. J.; FISHER, A. S. Atomic Absorption, Methods and Instrumentation. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Ed.) **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)**, Academic Press, p.37-43, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

IUPAC. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II: Data interpretation Analytical chemistry division. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.33, n.6, p.241-245, 1978. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0584-8547\(78\)80044-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(78)80044-5)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

JONES, D. L.; RYAN, P. R. Aluminum Toxicity. In: THOMAS, B.; MURRAY, B. G.; MURPHY, D. J. (Ed.). **Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)**, Academic Press, p.211-218, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394807-6.00120-9>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3ed., CRC Press, Boca Raton, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781420039900>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. Springer, New York, 2007.

KAILASA, S. K.; WU, H.3.37 - Inorganic Contaminants: Sample Preparation Approaches. In: PAWLISZYN, J. (Ed.). **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**, Academic

Press, p.743-782, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00112-5>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; BHATTI, M.; AKHTAR, A. A rapid ultrasonic energy assisted preconcentration method for simultaneous extraction of lead and cadmium in various cosmetic brands using deep eutectic solvent: A multivariate study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.51, p.40-48, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.016>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

KLAASSEN, C. D. Unit 5 – Toxic Agents. In: KLAASSEN, C. D. (Ed). **Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**, 7 ed., McGraw-Hill, p.881-111, 2008.

KLINE, W. E.; FOGLER, H. S. Dissolution Kinetics: Catalysis by Strong Acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1, 1981. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90127-2)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; COSTAS, M.; PENA, F.; GIL, S.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.97, n.2, p.93-100, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.07.011>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, v.2, n.5, p.1-25, 2000.

LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chapter 11 - Fundamentals of Ultrasound-Assisted Extraction. In: GONZÁLEZ, H. D.; MUÑOZ, M. J. G. **Water Extraction of Bioactive Compounds**, Elsevier, p.291-316, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809380-1.00011-5>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

LI, H.; QIAN, X.; HU, W.; WANG, Y.; GAO, H. Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. **Science of The Total Environment**, v.456-457, p.212-221, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

MAITI, S. 9 – Arsenic-Induced Mutagenesis and Carcinogenesis: A Possible Mechanism. In: FLORA, S. J. S., **Handbook of Arsenic Toxicology**. Academic Press, Oxford, 2015, p.233-279.

MATONG, J. M.; NYABA, L.; NOMNGONGO, P. N. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. **Chemosphere**, v.154, p.249-257, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.123>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

MATUSIEWICZ, H. Wet digestion methods. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v.41, p.193-233, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)41006-4](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41006-4)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

MINEROPAR - Minerais do Paraná S/A. **Atlas comentado da Geologia e dos Recursos Mineirais do Estado do Paraná**, Governo do Paraná, Curitiba, 2001. Disponível em: <<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/MapasPDF/atlasgeo.pdf>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

MINEROPAR - Minerais do Paraná S/A. **Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná**. Governo do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/2_Geral/Geomorfologia/Atlas_Geomorforlogico_Parana_2006.pdf> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

MULLER, G. Die Schwermetallbelastung der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse. **Chemiker-Zeitung**, v.6, p.157-164, 1981.

MULLER, G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine river. **Geojournal**, v.2, n.3, p.108-118, 1969.

NAKAHARA, T. Chapter 10 - Hydride Generation. In: SNEDDON, J. (Ed.). **Analytical Spectroscopy Library**, v.4, Elsevier, p.255-288, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88229-5.50017-9>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Aplicações na Ciência e na Indústria**, 4 ed., Bookman, 2010.

NICHOLSON, F. A.; SMITH, S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of The Total Environment**, v.311, n.1-3, p.205-311, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

NRIAGU, J. O.; BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, A. B.; BUNDSCHUH, J.; ZEVENHOVEN, R.; LOEPPERT, R. H. Chapter 1 – Arsenic in soil and groundwater: an overview. In: BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, A. B.; BUNDSCHUH, J.; ZEVENHOVEN, R.; LOEPPERT, R. H. (Ed). **Trace Metals and other Contaminants in the Environment**. v. 9, n. 3-60, 2007, p.3-60. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1875-1121\(06\)09001-8](https://doi.org/10.1016/S1875-1121(06)09001-8)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ORISAKWE, O. E. 11 - Other heavy metals: antimony, cadmium, chromium and mercury. In: PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; FUCIC, A. (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Toxicity of Building Materials**, Woodhead Publishing, p.297-333, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1533/9780857096357.297>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

PATINHA, C.; ARMIENTA, A.; ARGYRAKI, A.; DURÃES, N. Chapter 6 - Inorganic Pollutants in Soils. In: DUARTE, A. C.; CACHADA, A.; ROCHA-SANTOS, T. (Ed.). **Soil Pollution**, Academic Press, p.127-159, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00006-6>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

PAULA, C. E. R.; CALDAS, L. F. S.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Development of a focused ultrasound-assisted extraction method for the determination of trace concentrations of Cr and Mn in pharmaceutical formulations by ETAAS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.74, p.284-29, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.11.013>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

PICÓ, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 84-99, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.005>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

POTTS, P. J.; ROBINSON, P. Sample preparation of geological samples, soils and sediments. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v.41, p.723-763, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)41024-6](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41024-6)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Chapter 14 - Extraction Processes Assisted by Ultrasound. In: BERMUDEZ-AGUIRRE, D. (Ed.). **Ultrasound: Advances for Food Processing and Preservation**, Academic Press, p. 351-368, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804581-7.00014-2>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, n.11, p.968-980, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

RUTKOWSKA, M.; NAMIEŚNIK, J.; KONIECZKA, P. Chapter 10 - Ultrasound-Assisted Extraction. In: PENA-PEREIRA, F.; TOBISZEWSKI, M. (Ed.). **The Application of Green Solvents in Separation Processes**, Elsevier, p. 301-324, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-805297-6.00010-3>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SACRISTÁN, D.; CARBÓ, E. Chapter 4 - Copper Contamination in Mediterranean Agricultural Soils: Soil Quality Standards and Adequate Soil Management Practices for Horticultural Crops. In: LARRAMENDY, M. L.; SOLONESKI, S. IntechOpen, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/64771>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SAĞLAM, A.; YETIŞSİN, F.; DEMIRALAY, M.; TERZI, R. Chapter 2 - Copper Stress and Responses in Plants. In: AHMAD, P. (Ed.). **Plant Metal Interaction**, Elsevier, p.21-40, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803158-2.00002-3>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SANTOS, A. B.; KOHLMEIER, K. A.; ROCHA, M. E.; BARRETO, G. E.; BARRETO, J. A.; SOUZA, A. C. A.; BEZERRA, M. A. Hair in Parkinson's disease patients exhibits differences in Calcium, Iron and Zinc concentrations measured by flame atomic absorption spectrometry – FAAS. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.47, p.134-139, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.003>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.185, p.5737-5748, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10661-012-2980-7>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SAXE, J. K.; BOWERS, T. S.; REID, K. R. C. D. 13 – Arsenic. In: MORRISON, D. R.; MURPHY, B. L. (Ed). **Environmental Forensics**, Academic Press, Burlington, 2009, p.279-292. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50035-5>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SHASHI KANT SHUKLA, S. K.; MISHRA, R. K.; PANDEY, M.; MISHRA, V.; PATHAK, A.; PANDEY, A.; KUMAR, R.; DIKSHIT, A. Chapter 21 - Land Reformation Using Plant Growth–Promoting Rhizobacteria in the Context of Heavy Metal Contamination. In: AHMAD, P. (Ed.). **Plant Metal Interaction**, Elsevier, p.499-529, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803158-2.00021-7>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SIGRIST, M.; ALBERTENGO, A.; BELDOMÉNICO, H.; TUDINO, M. Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.188, n.1-3, p.311-318, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.126>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SILVA, D. S.; SANTOS, C. S.; PANDO, L. A.; GOMES, M. S. R.; NOVAES, C. G.; SANTOS, W. N. L. BEZERRA, M. A. Doehlert design in the optimization of ultrasound assisted dissolution of fish fillet samples with tetramethyl ammonium hydroxide for metals determination using FAAS. **Food Chemistry**, v.273, p.71-76, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.049>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SINGER, M. J. Pedology | Basic Principles. In: HILLEL, D. (Ed.). **Encyclopedia of Soils in the Environment**, Elsevier, Oxford, p. 151-156, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00001-1>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SINGH, S.; TRIPATHI, D. K.; SINGH, S.; SHARMA, S.; DUBEY, N. K.; CHAUHAN, D. K.; VACULÍK, M. Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: A review. **Environmental and Experimental Botany**, v.137, p.177-193, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2017.01.005>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, São Paulo, 2006.

TADEO, J. L.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C., ALBERO, B.; GARCÍA-VALCÁRCEL, A. I. Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. **Journal of Chromatography A**, v.1217, n.16, p.2415-2440, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.066>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

TAZAKI, K.; LINDENMAYER, Z. G.; FYFE, W. S. Formation of ultra-thin Cu/1bS films on minerals, a weathering product from silicate-facies iron formation, Salobo, Carajas, Brazil. **Chemical Geology**, v.67, n.3-4, p.285-294, 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90134-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90134-9)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **Trends in Analytical Chemistry**, v.71, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.013>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

TOMLINSON, D. L.; WILSON, J. G.; HARRIS, C. R.; JEFFREY, D. W. Problems in Assessment of Heavy Metals in Estuaries and the Formation of Pollution Index. **Helgoland Marine Research**, v.33, p.566-575, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02414780>>

USEPA. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996.

VEGLIÒ, F.; QUARESIMA, R.; FORNARI, P.; UBALDINI, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management**, v.23, n.3, p.245-252, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00157-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00157-5)> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v.27, n.2, p.195-226, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v.27, n.2, p.195-226, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

WANG, Y.; I, Y.; LV, K.; CHEN, X.; YU, X. A simple and sensitive non-chromatographic method for quantification of four arsenic species in rice by hydride generation–atomic fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.149, p.197-202, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.08.012>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v.2011, 20p., 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5402/2011/402647>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

YAN, G.; MAO, L.; LIU, S.; MAO, Y.; YE, H.; HUANG, T.; LI, F.; CHEN, L. Enrichment and sources of trace metals in roadside soils in Shanghai, China: A case study of two urban/rural roads. **Science of The Total Environment**, v.631-632, p.942-950, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.340>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

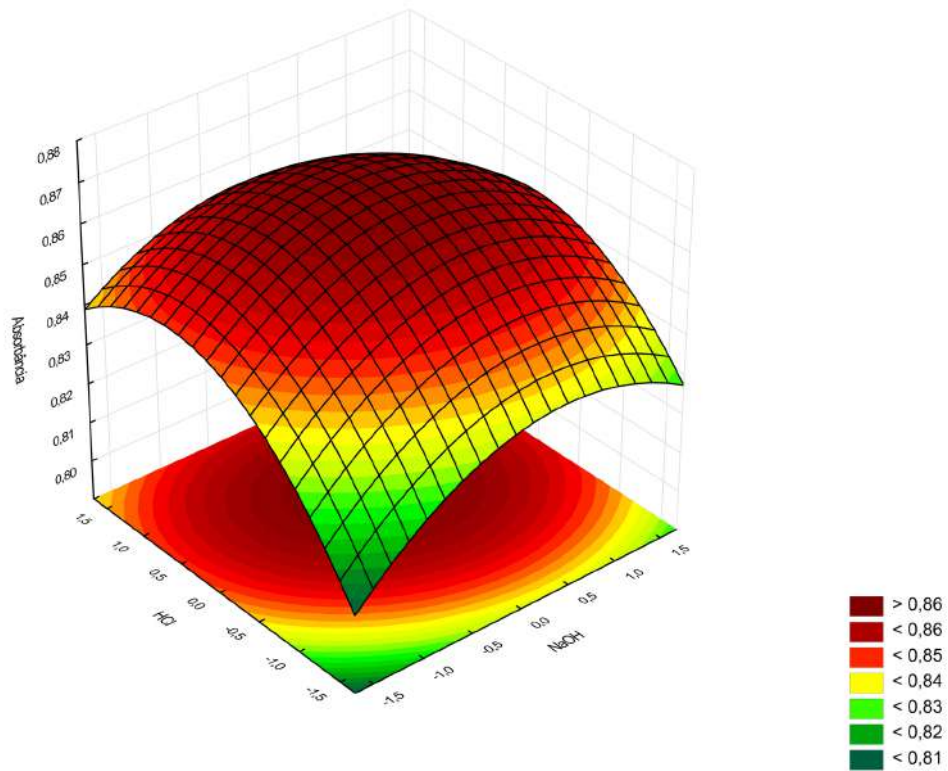
YANG, P.; ZHOU, R.; ZHANG, W.; YI, R.; TANG, S.; GUO, L.; HAO, Z.; LI, X.; LU, Y.; ZENG, X. High-sensitivity determination of cadmium and lead in rice using laser-induced breakdown spectroscopy. **Food Chemistry**, v.272, p.323-328, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.214>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

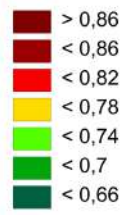
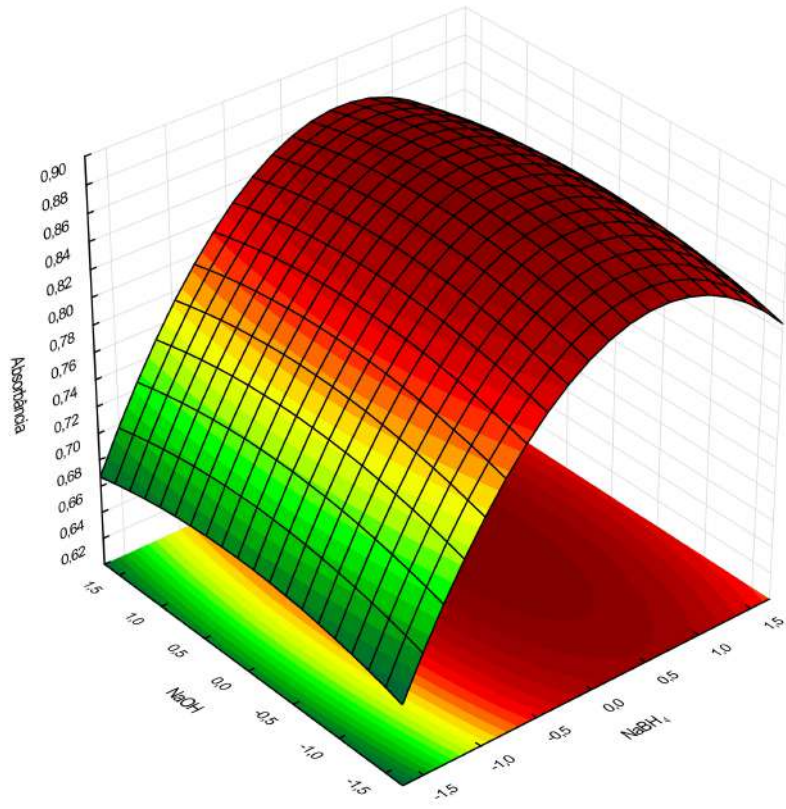
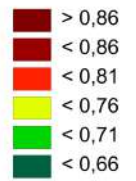
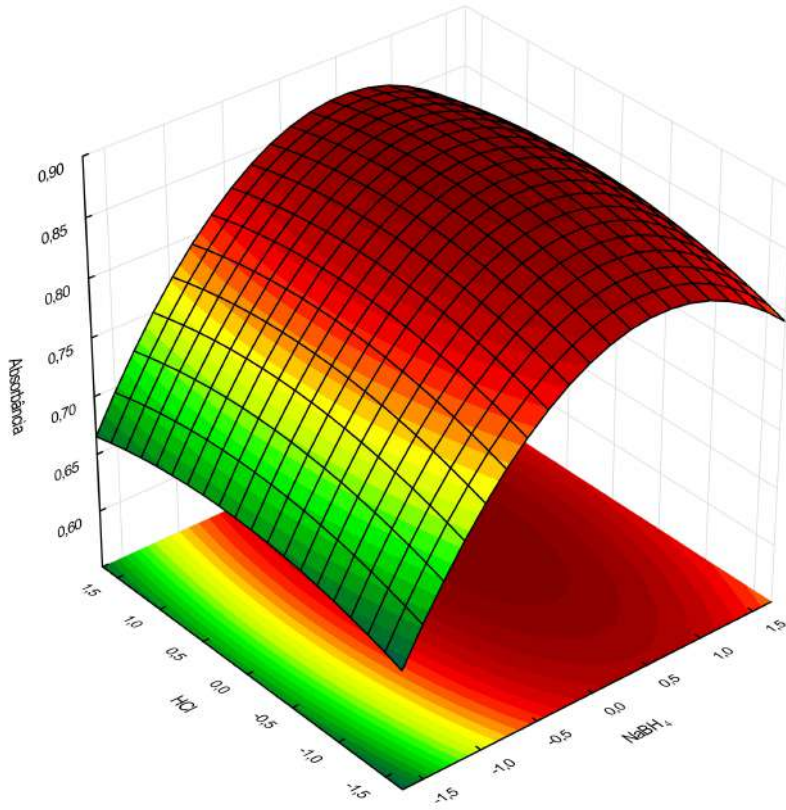
YILMAZ, E. Use of hydrolytic enzymes as green and effective extraction agents for ultrasound assisted-enzyme based hydrolytic water phase microextraction of arsenic in food samples. **Talanta**, v.189, p.302-307, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.006>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

ZAMBELLI, B.; UVERSKY, V. N.; CIURLI, S. Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, v.1864, n.12, p.1714-1731, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.09.008>> Acesso em: 08 de novembro de 2018.

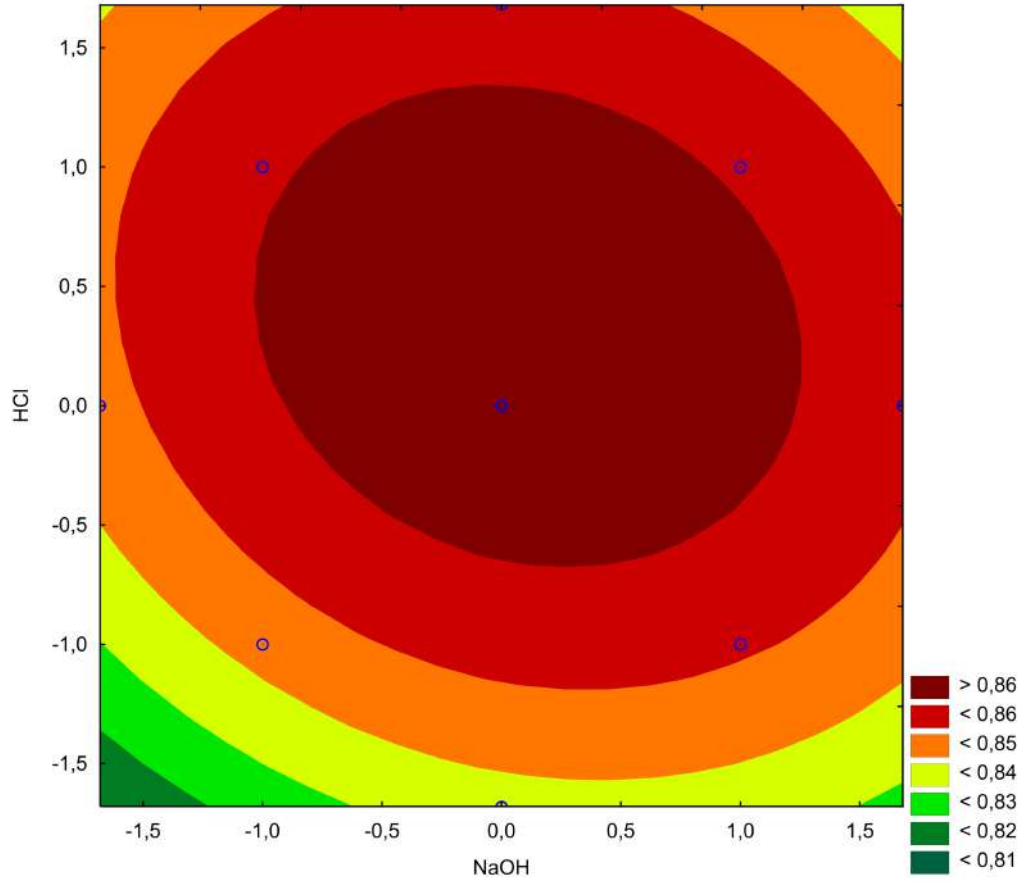
APÊNDICE A - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização dos parâmetros para geração de hidretos da espectrometria de absorção atômica para determinação das condições em que o sinal analítico do As é maximizado

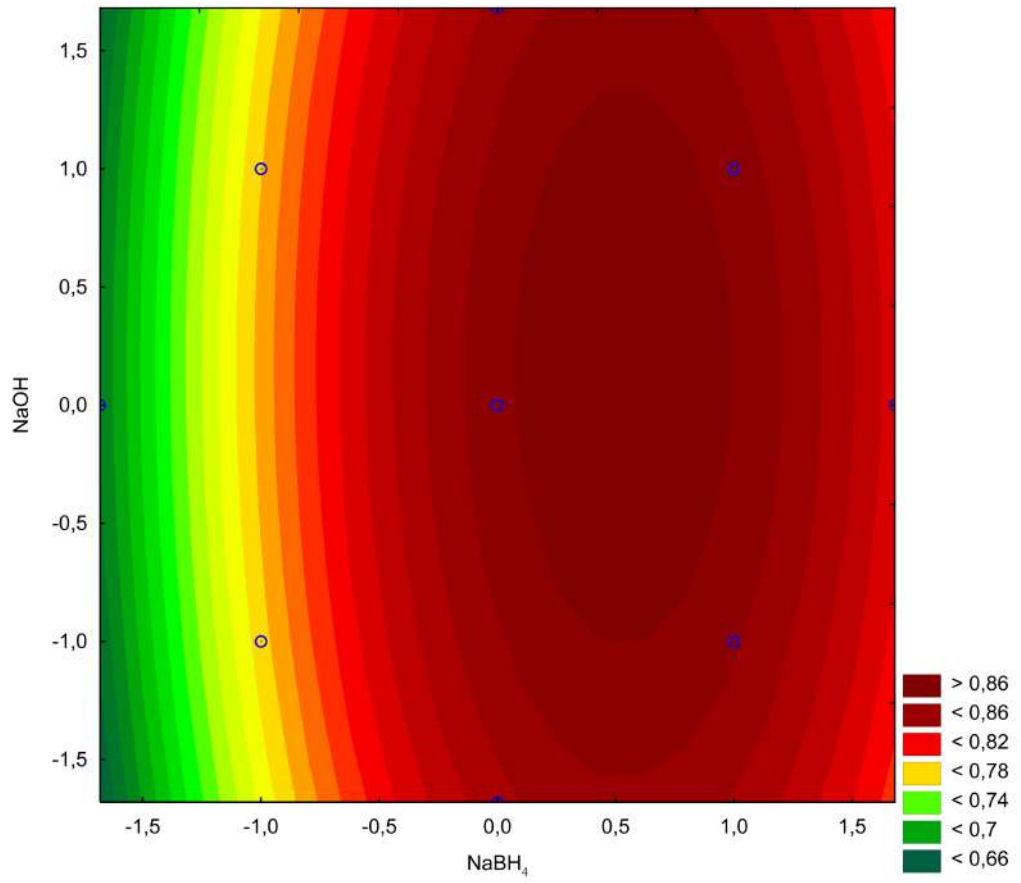
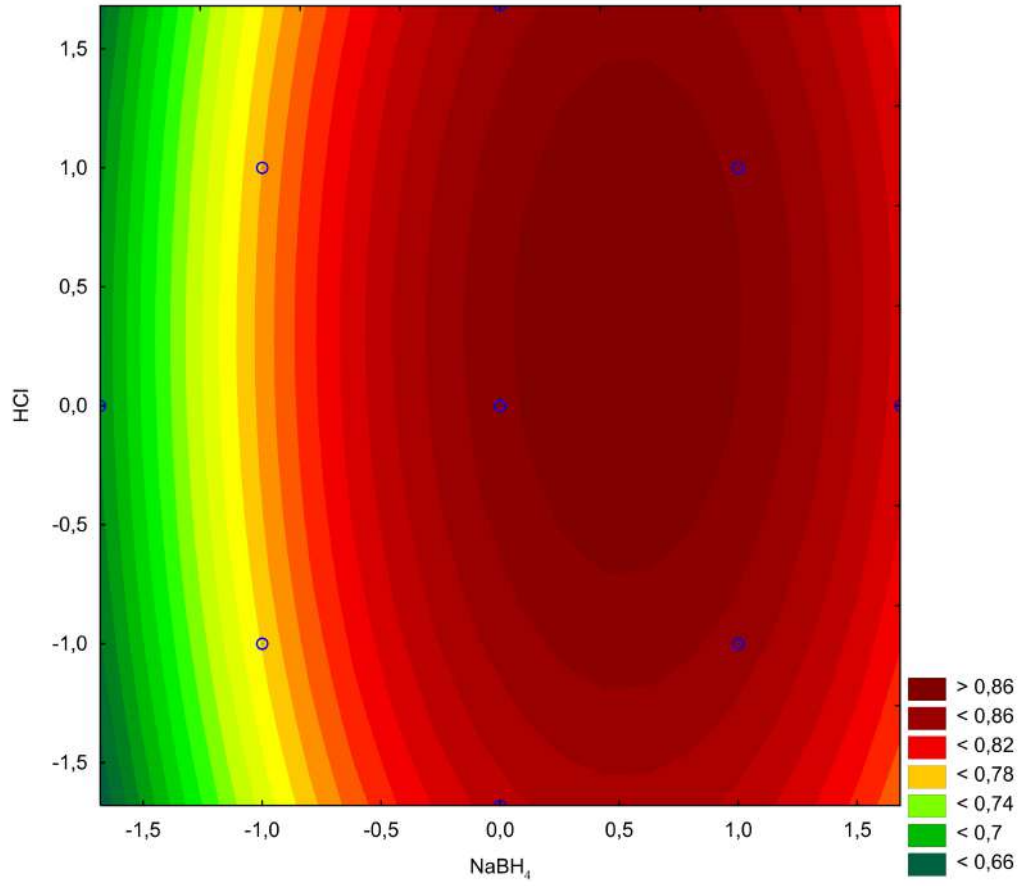
- i. Superfícies de resposta obtidas para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para determinação de maior absorvância de As.





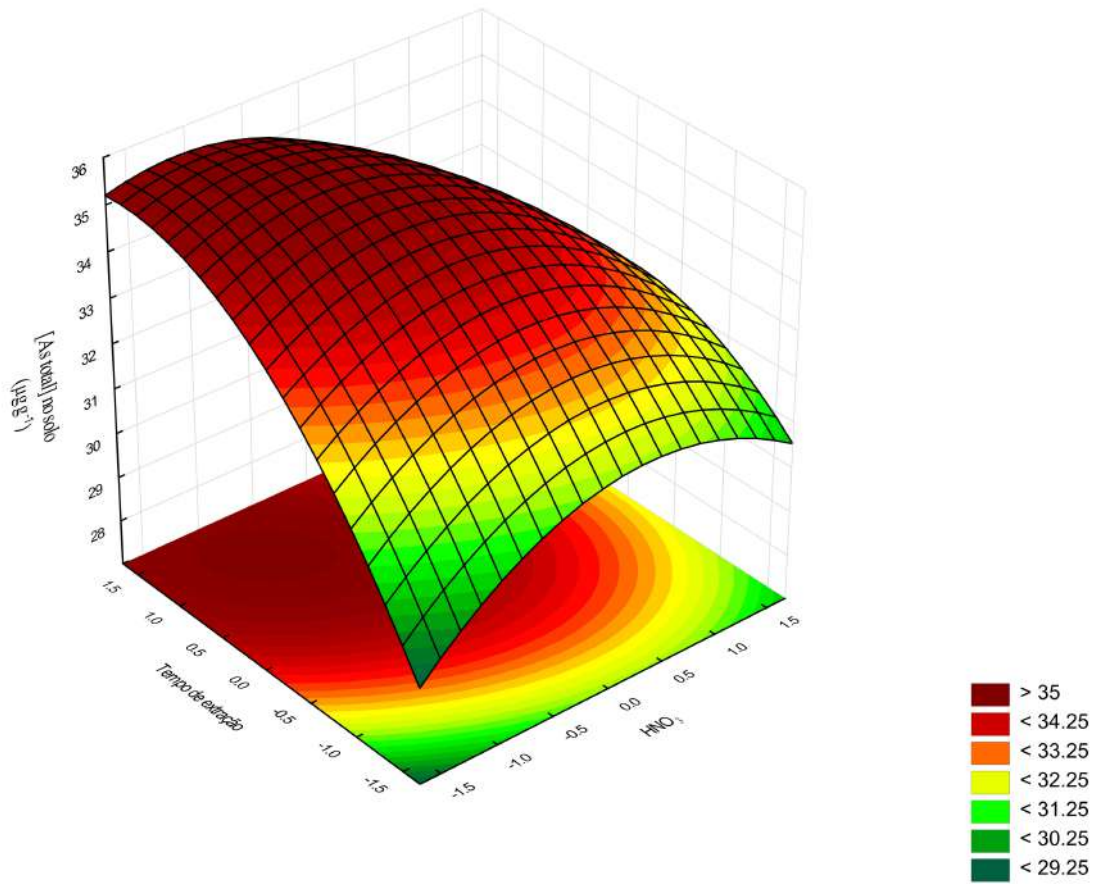
- ii. Superfícies de contorno obtidas para otimização dos parâmetros para geração de hidretos (HG-AAS) para determinação de maior absorvância de As.

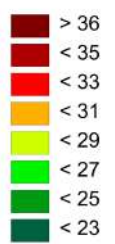
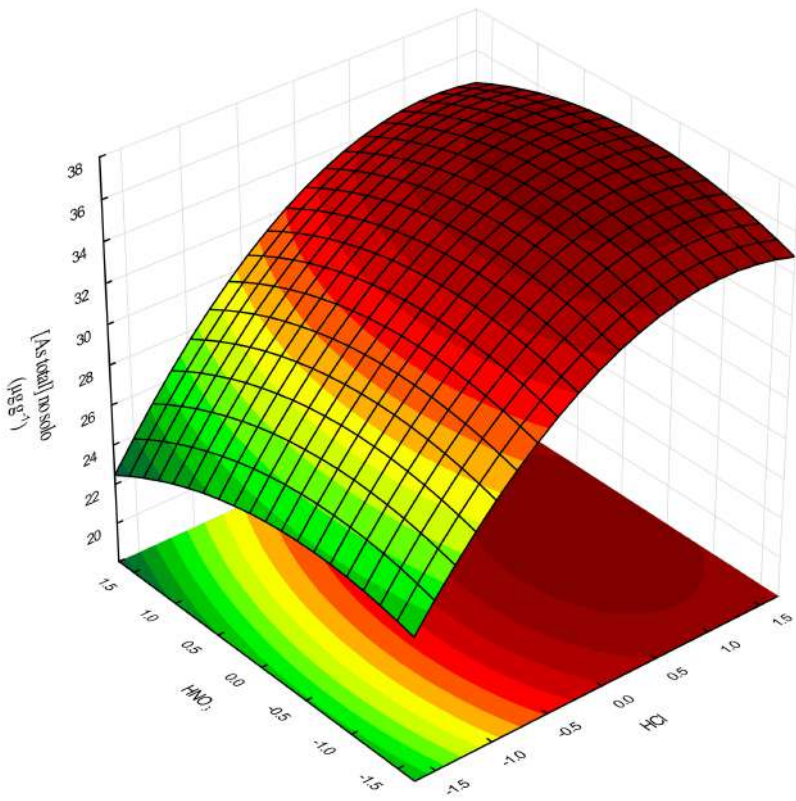
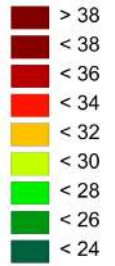
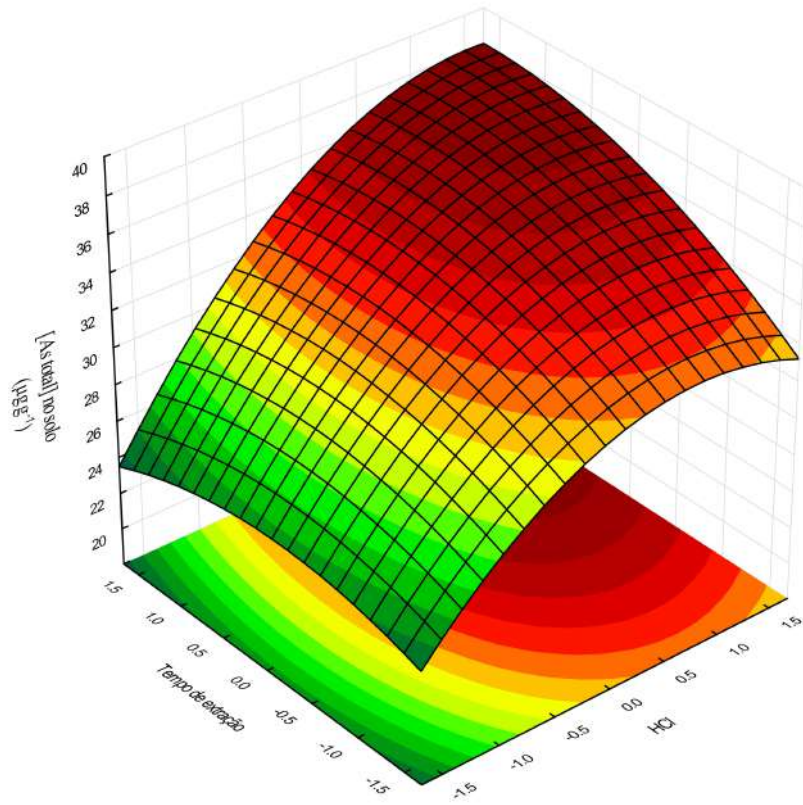




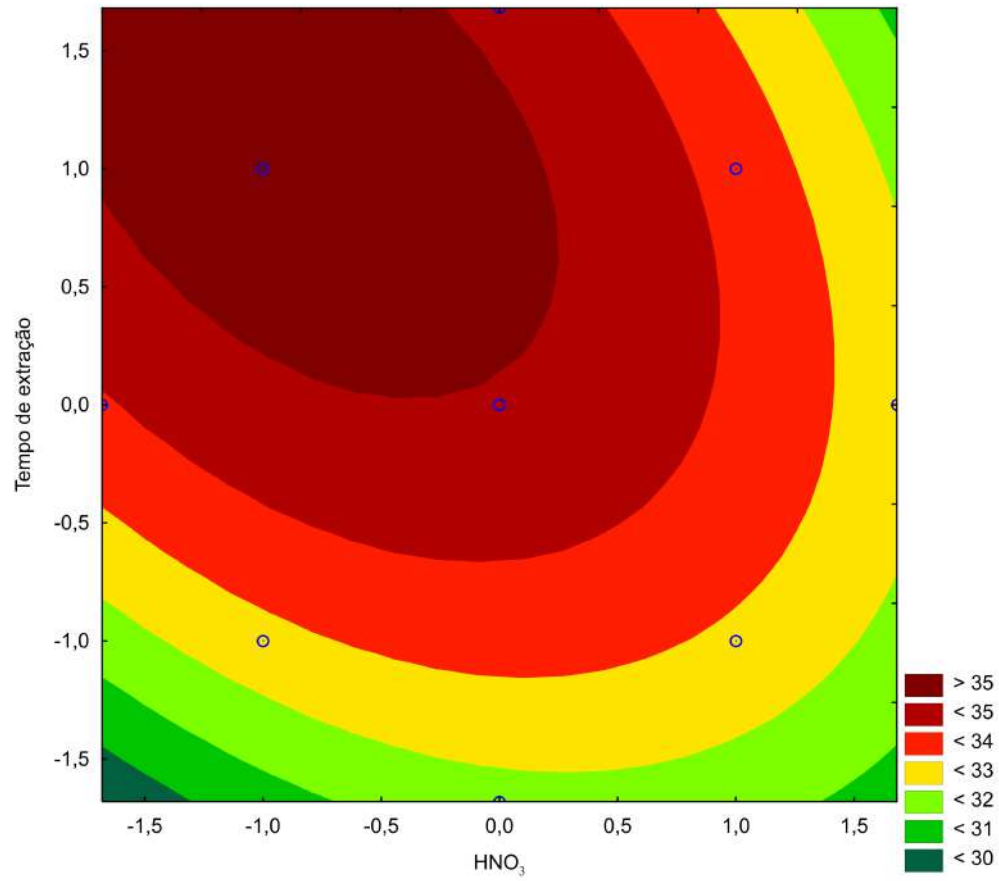
APÊNDICE B - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de As total em amostras de solo

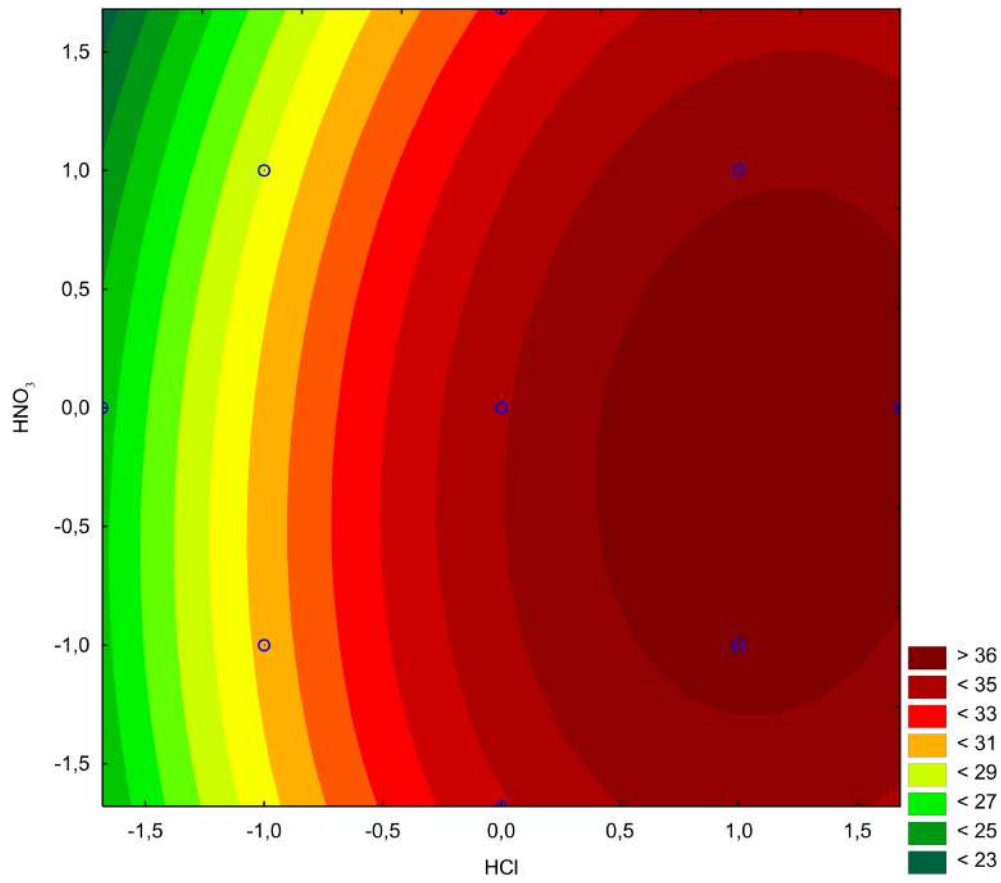
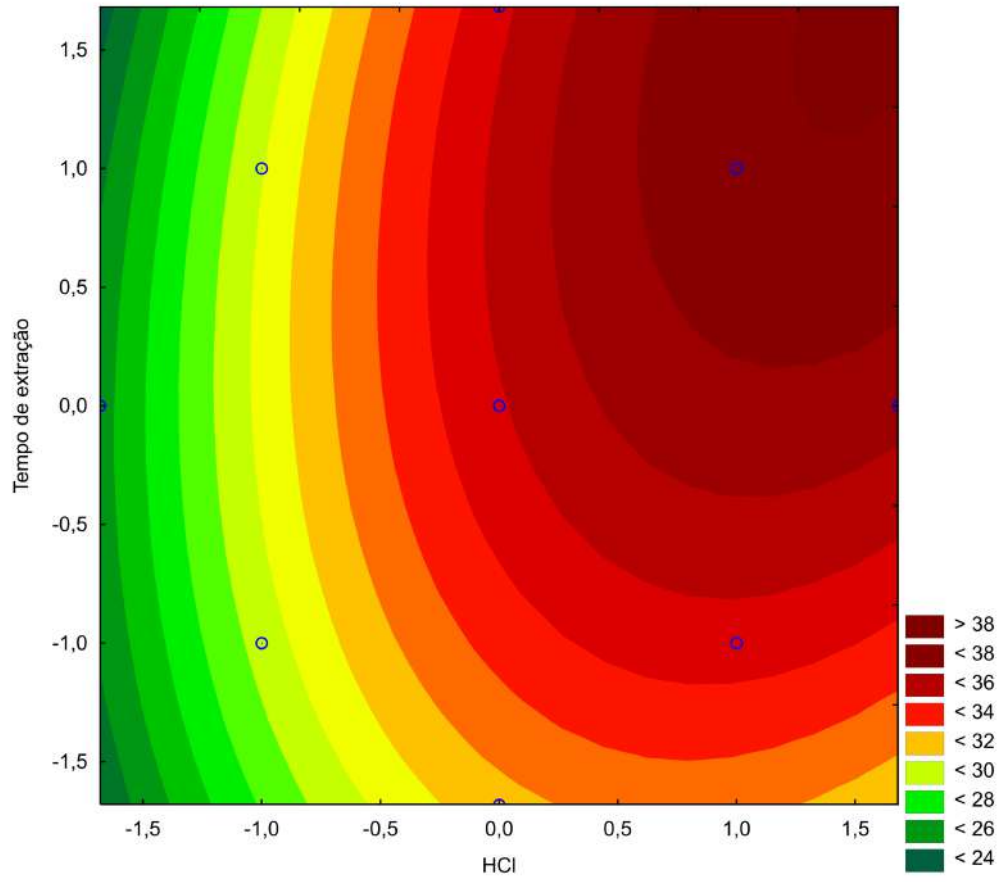
- i. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **As total** em amostras de solo.





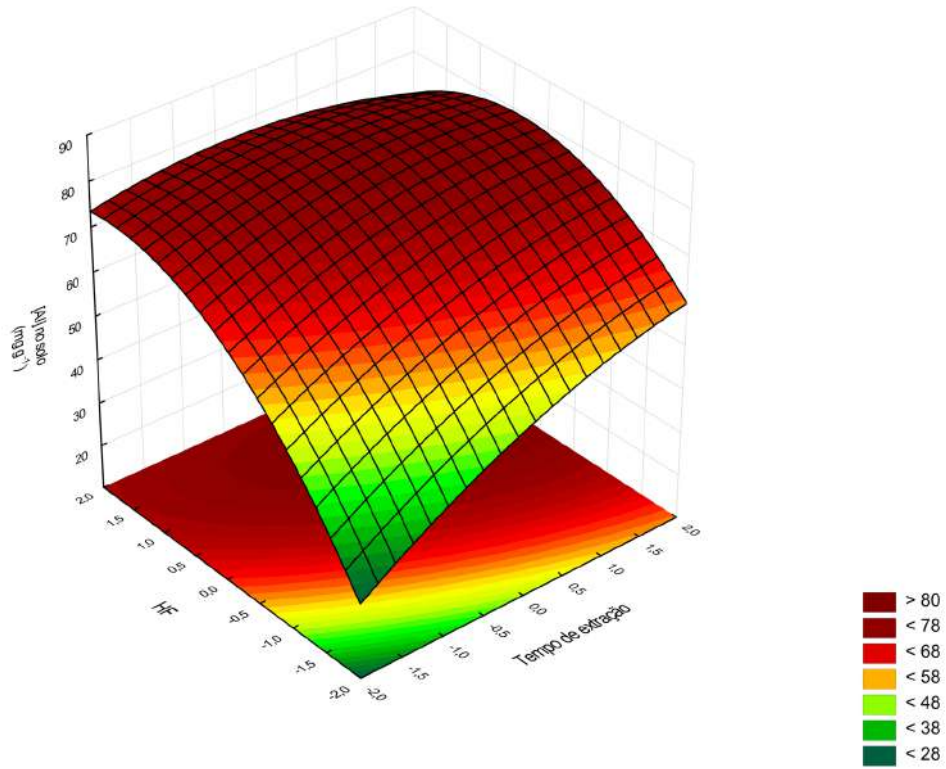
- ii. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **As total** em amostras de solo.

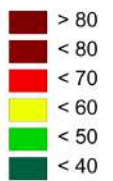
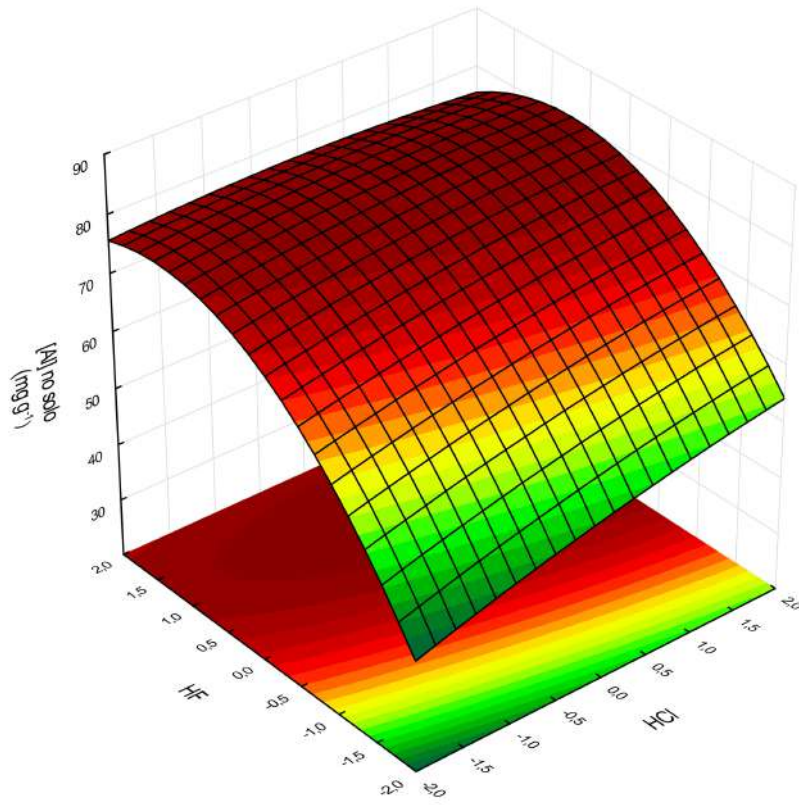
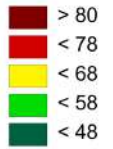
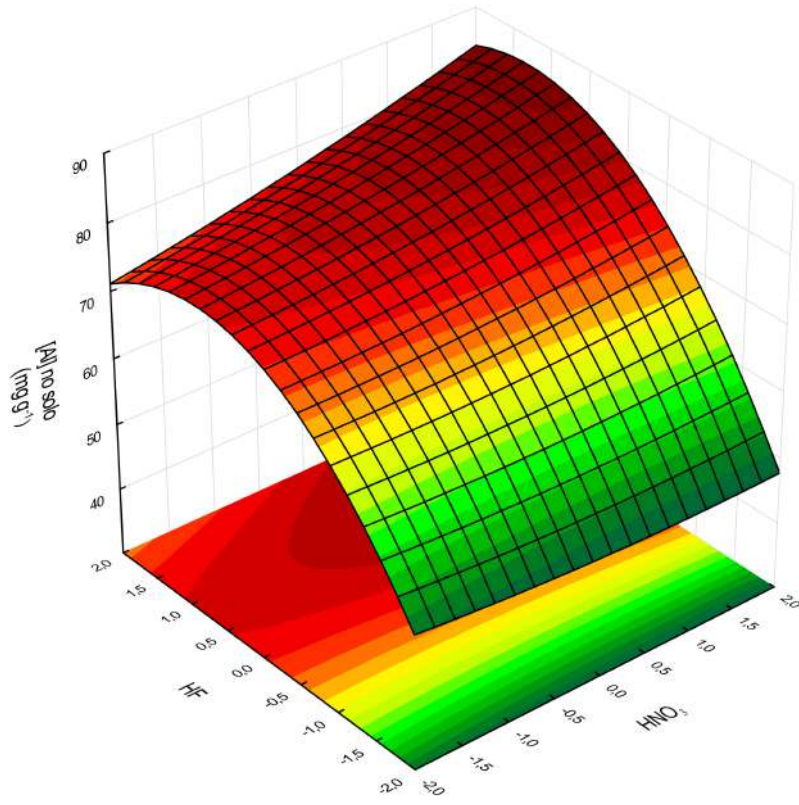




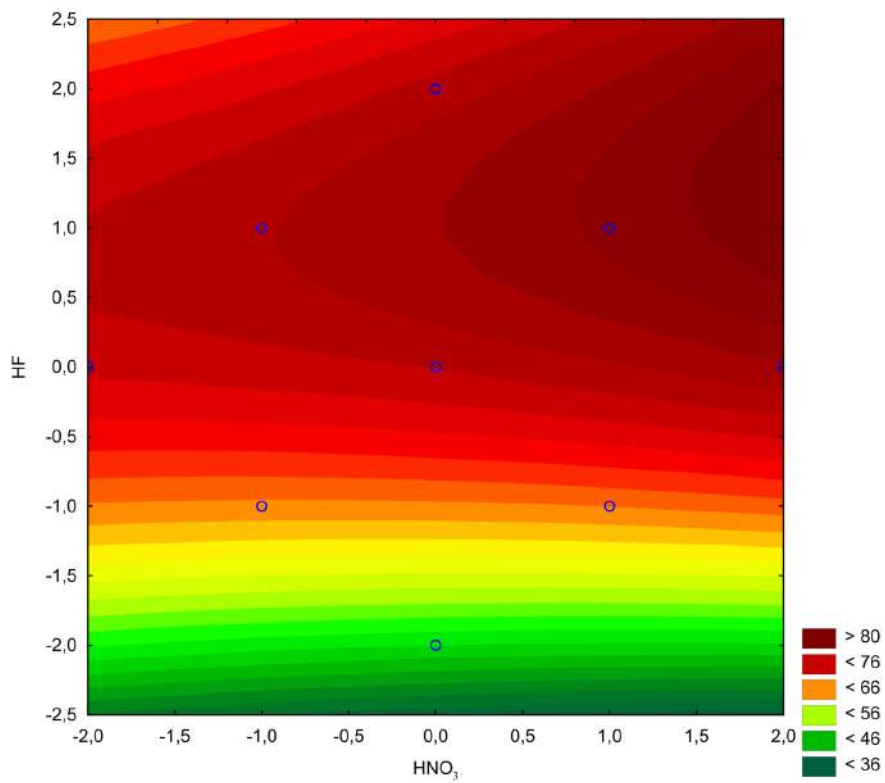
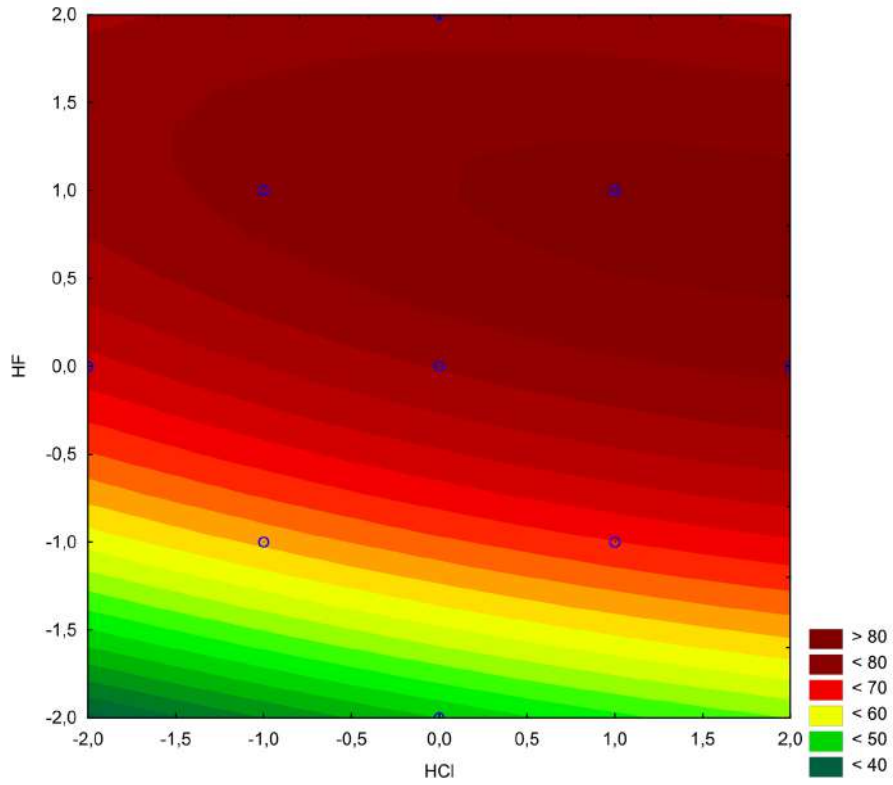
APÊNDICE C - Superfícies de resposta e superfícies de contorno obtidas a partir do planejamento experimental para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de metais em amostras de solo

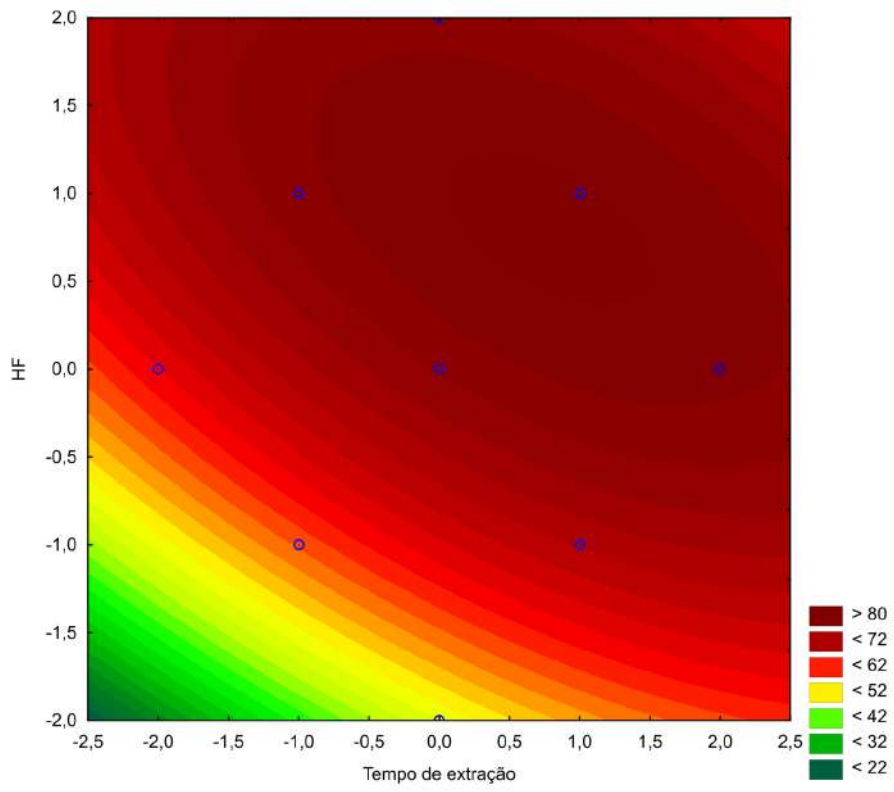
- i. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **AI** em amostras de solo.



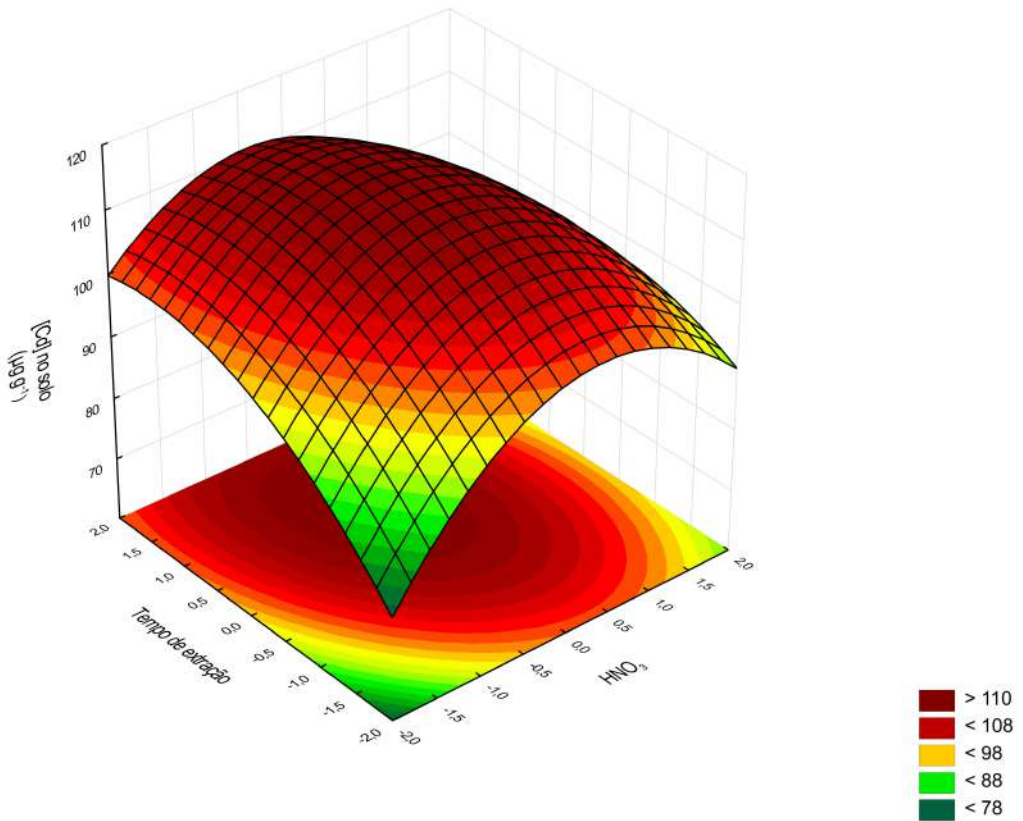
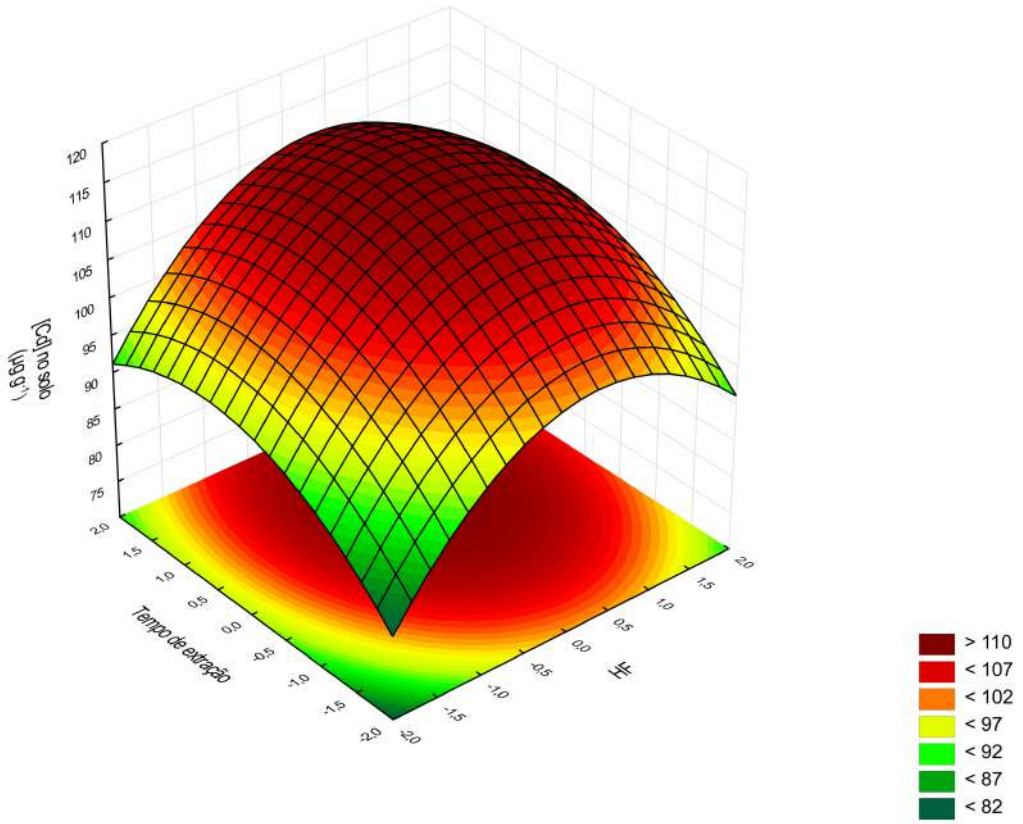


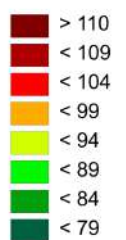
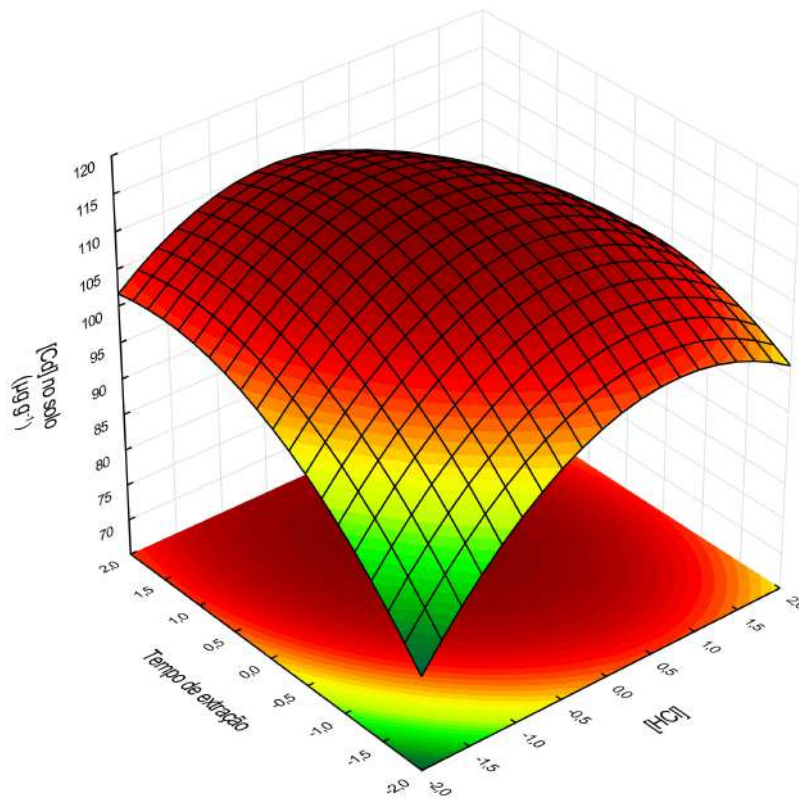
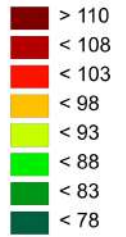
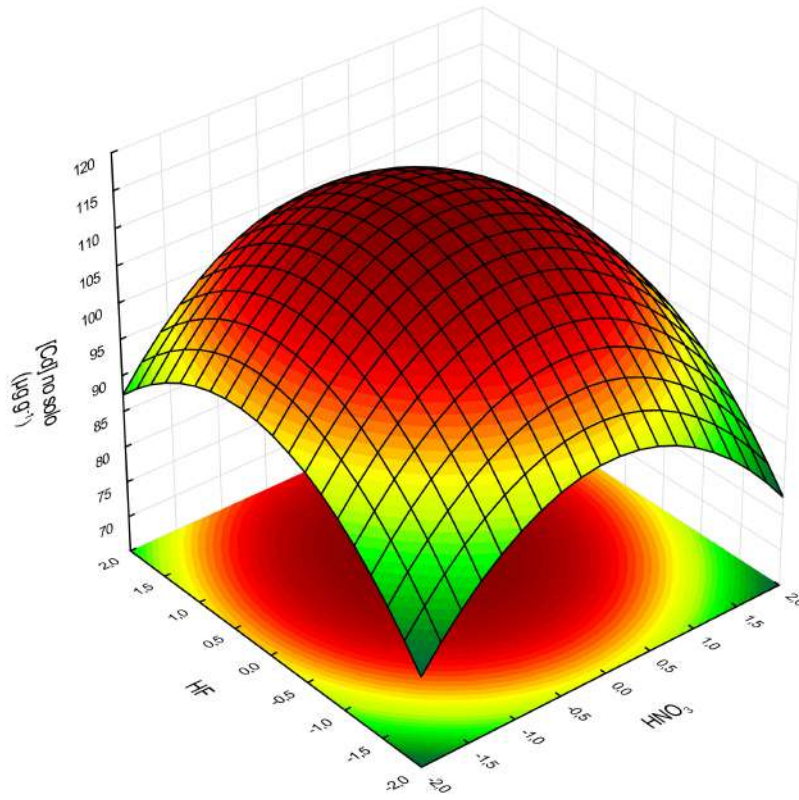
- ii. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Al** em amostras de solo.

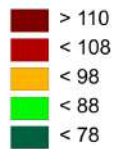
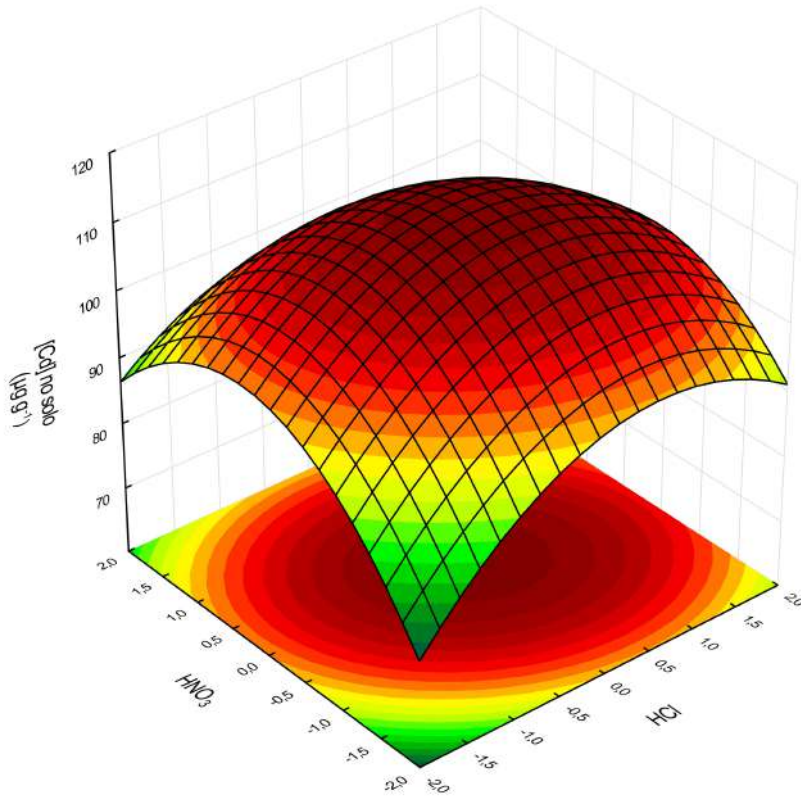
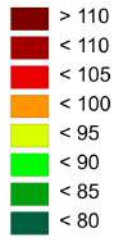
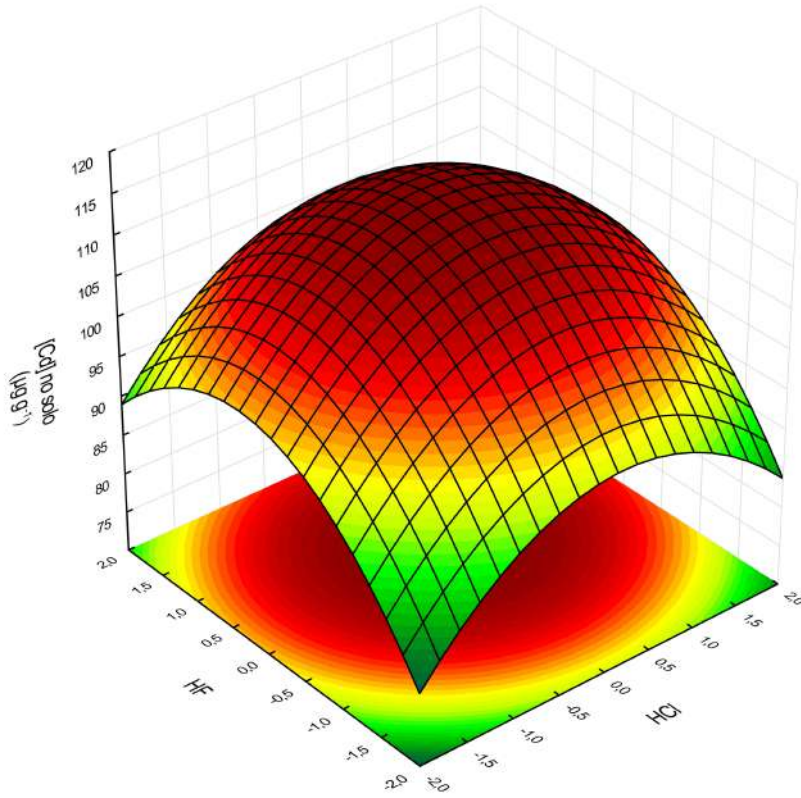




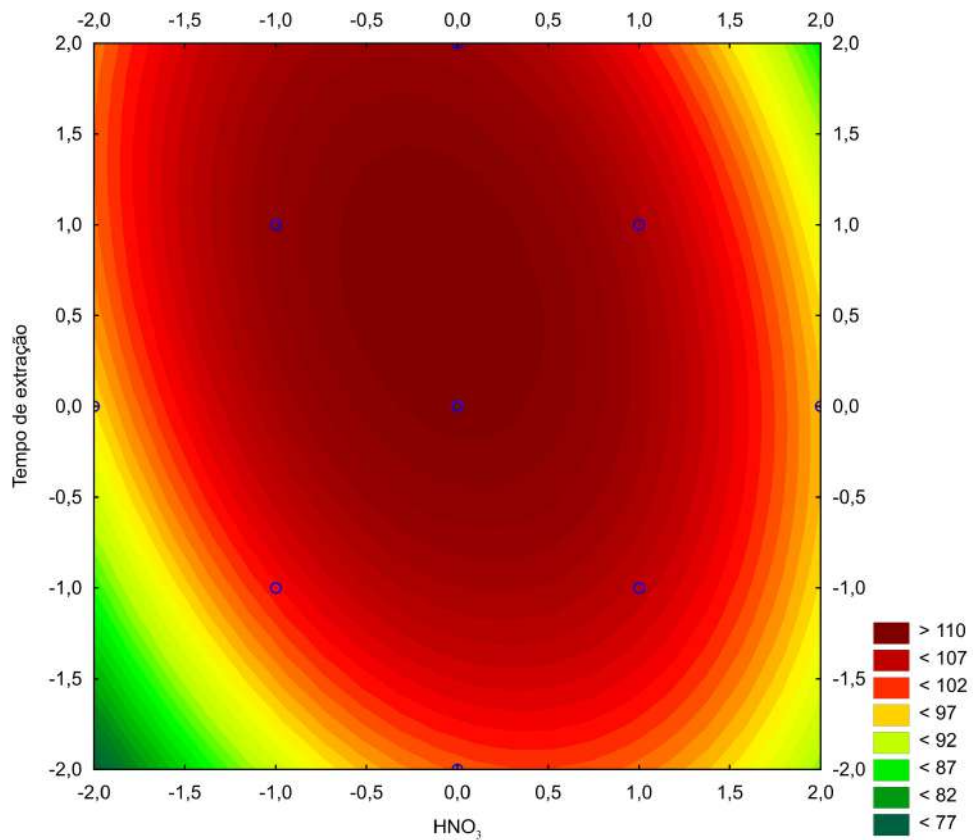
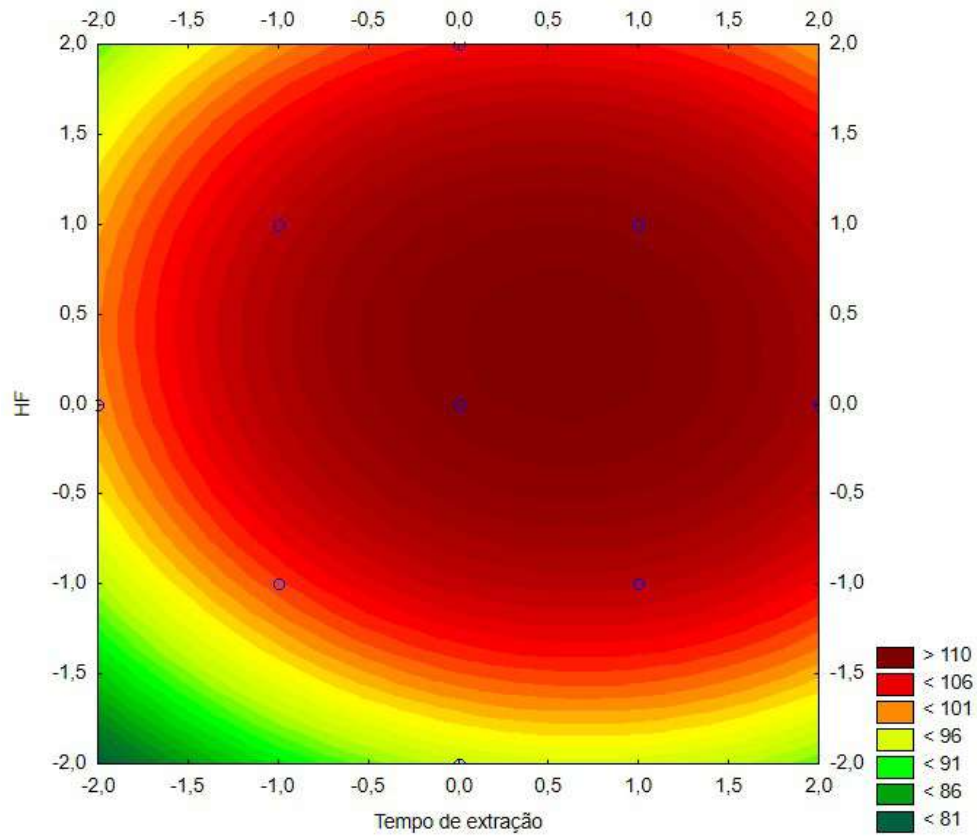
iii. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Cd** em amostras de solo.

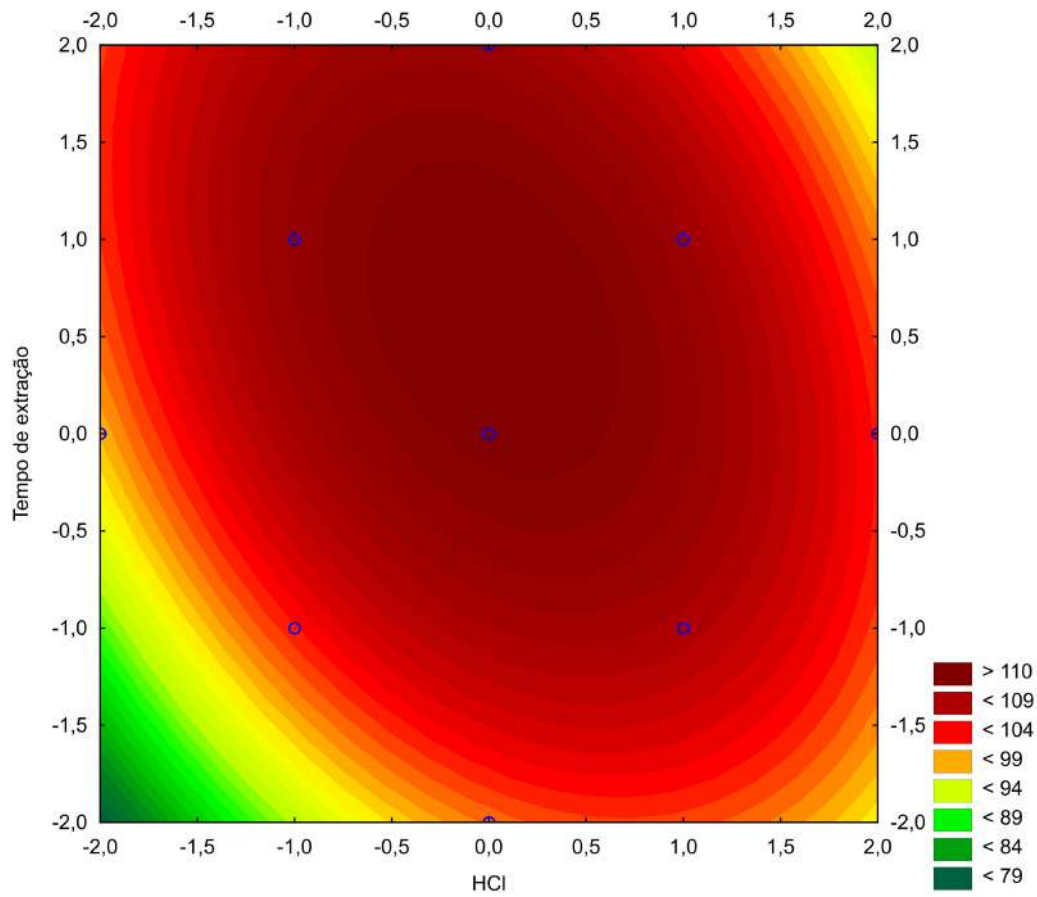
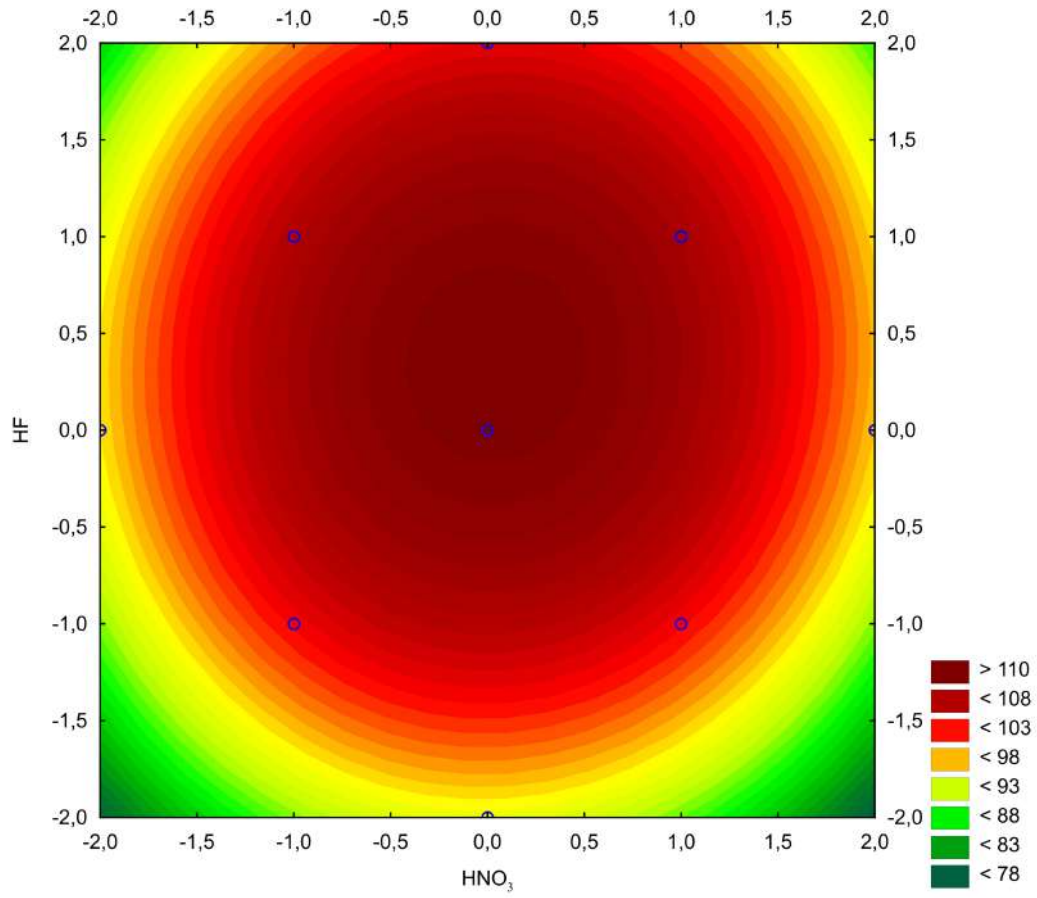


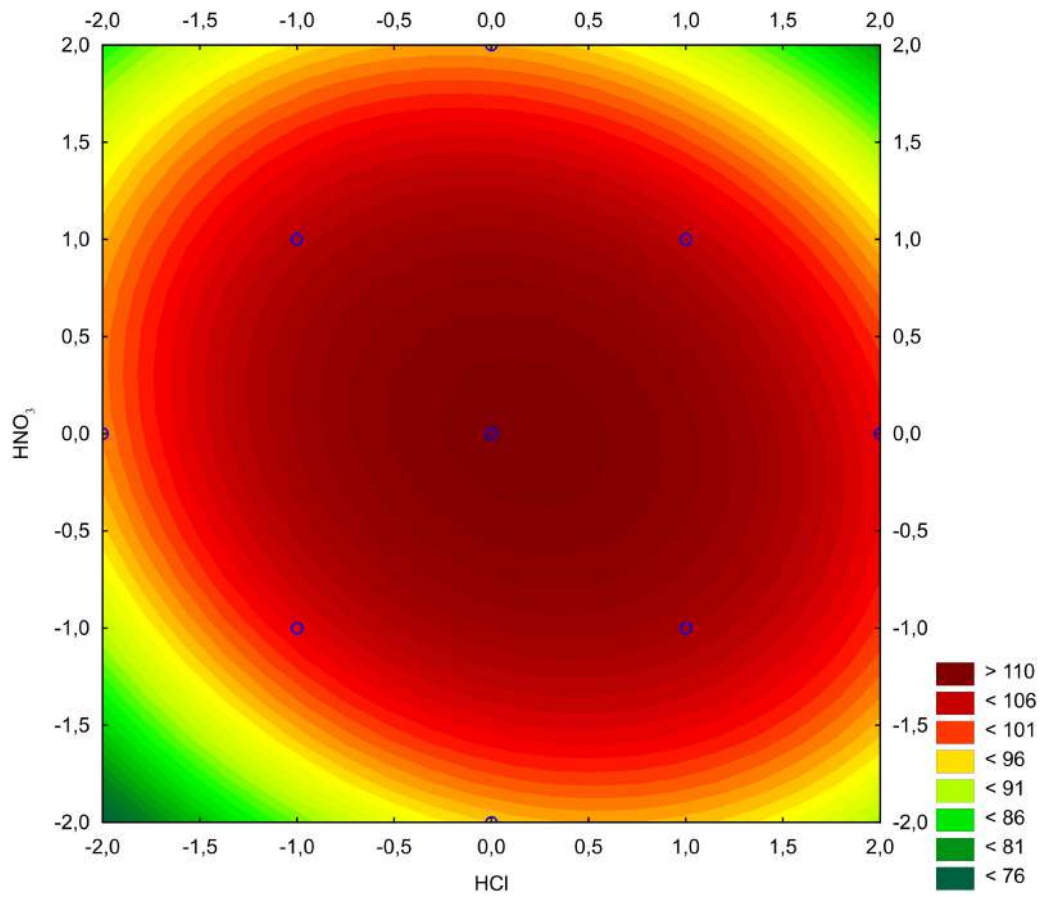
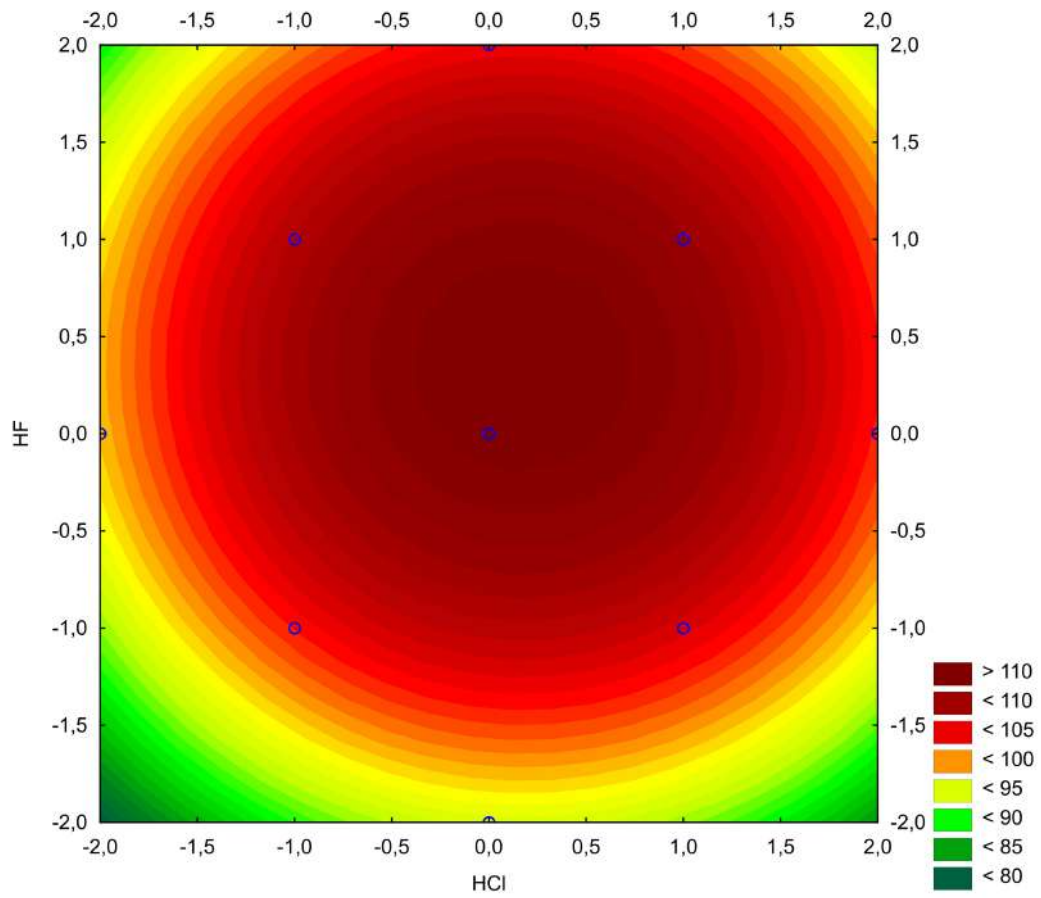




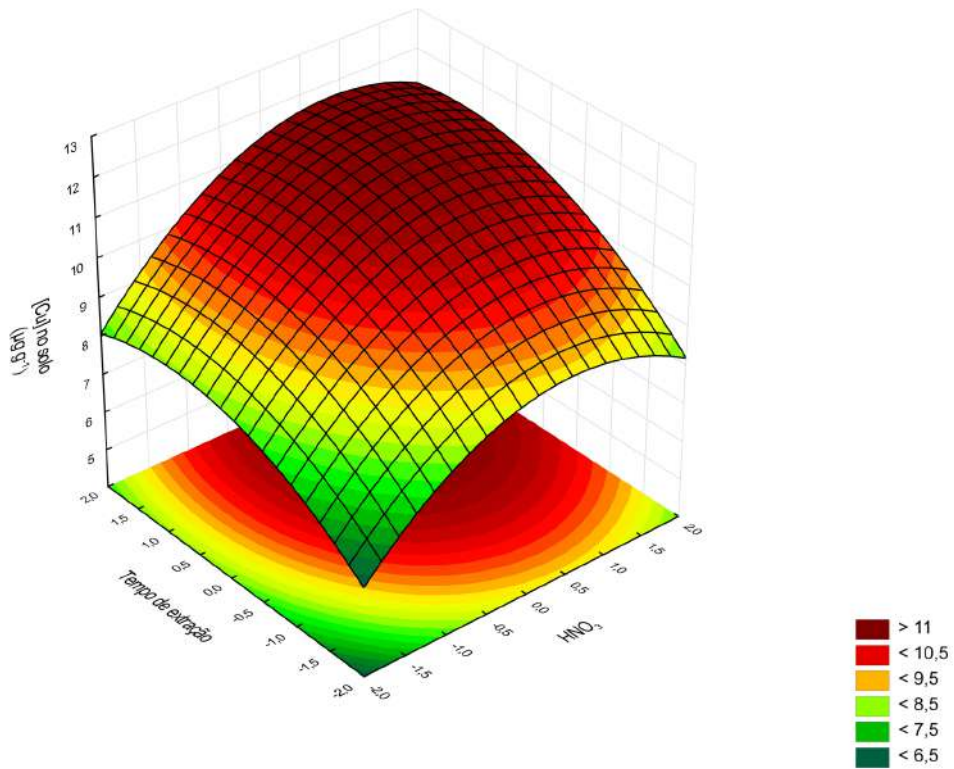
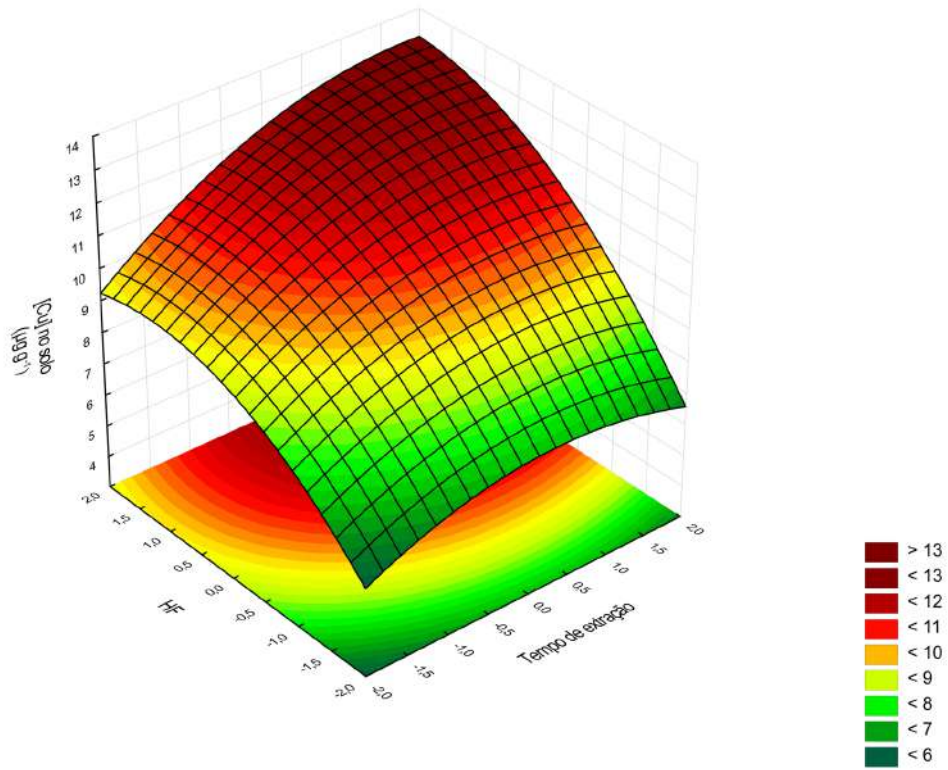
- iv. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Cd** em amostras de solo.

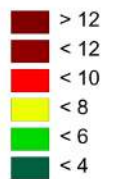
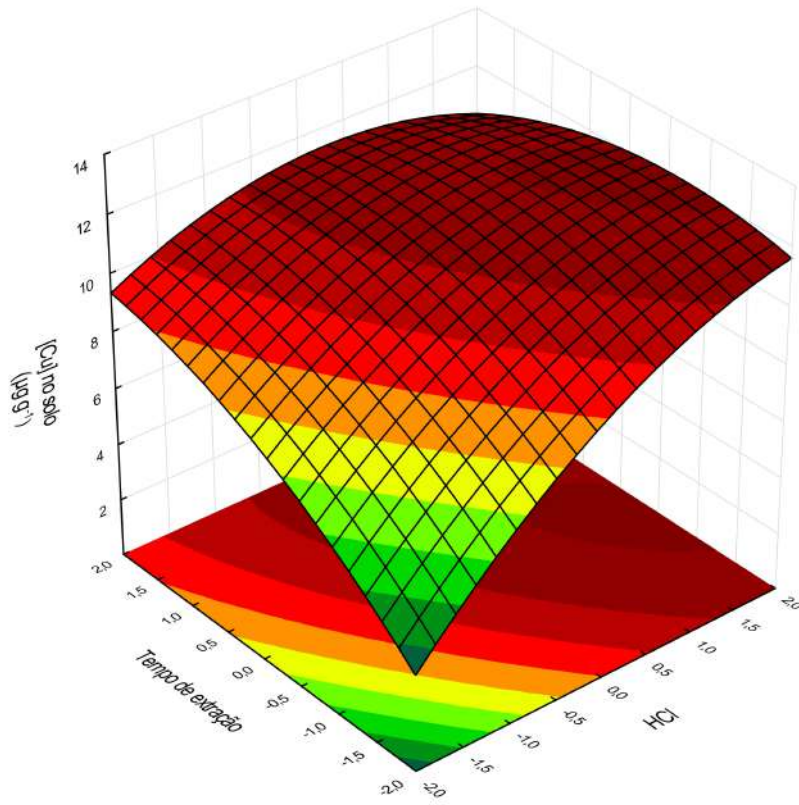
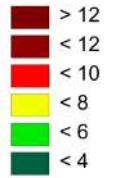
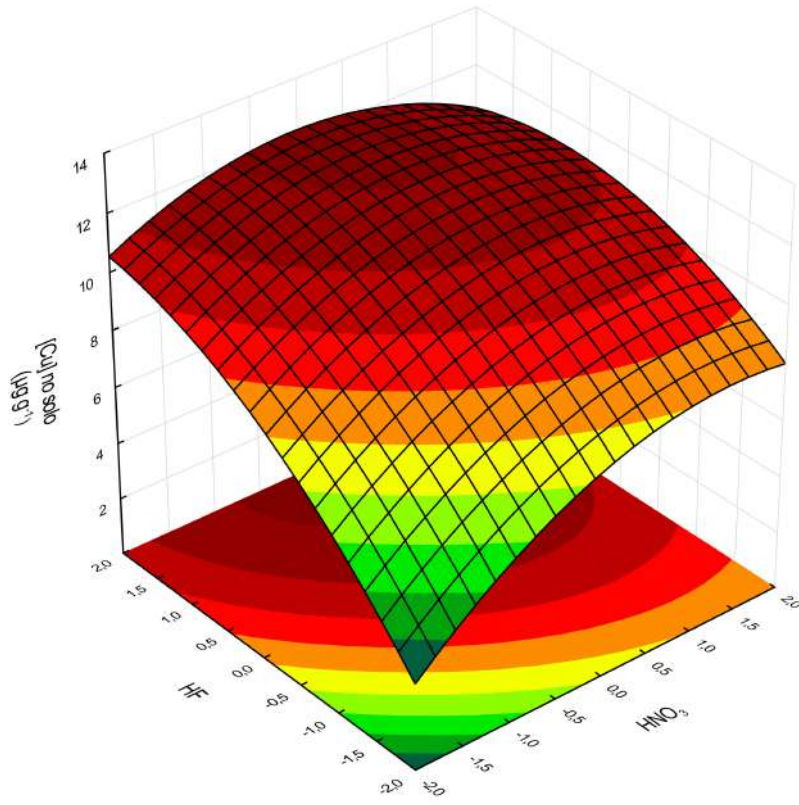


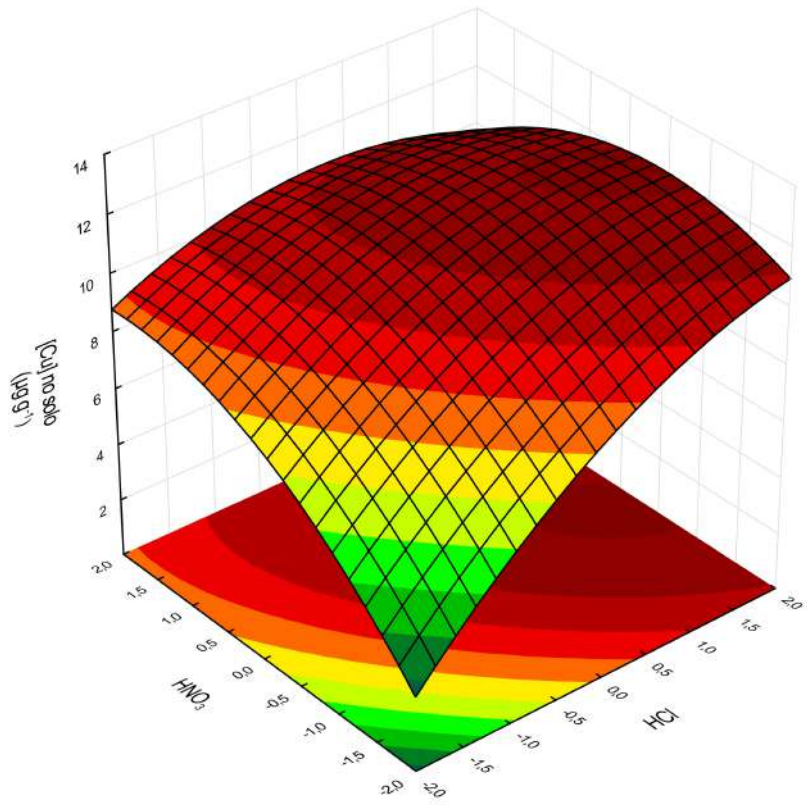
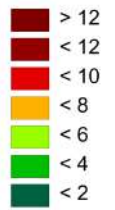
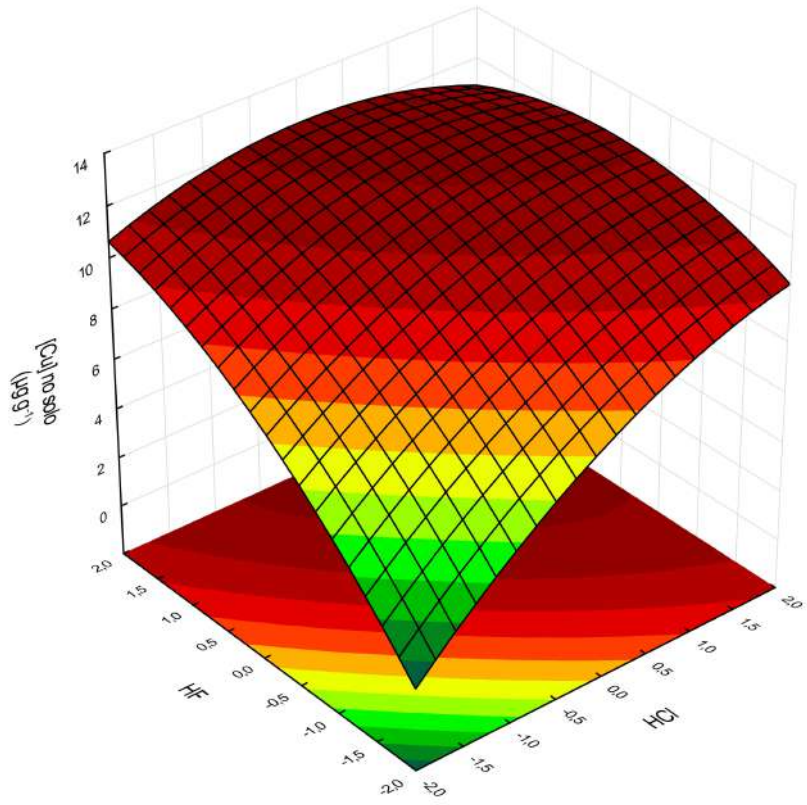




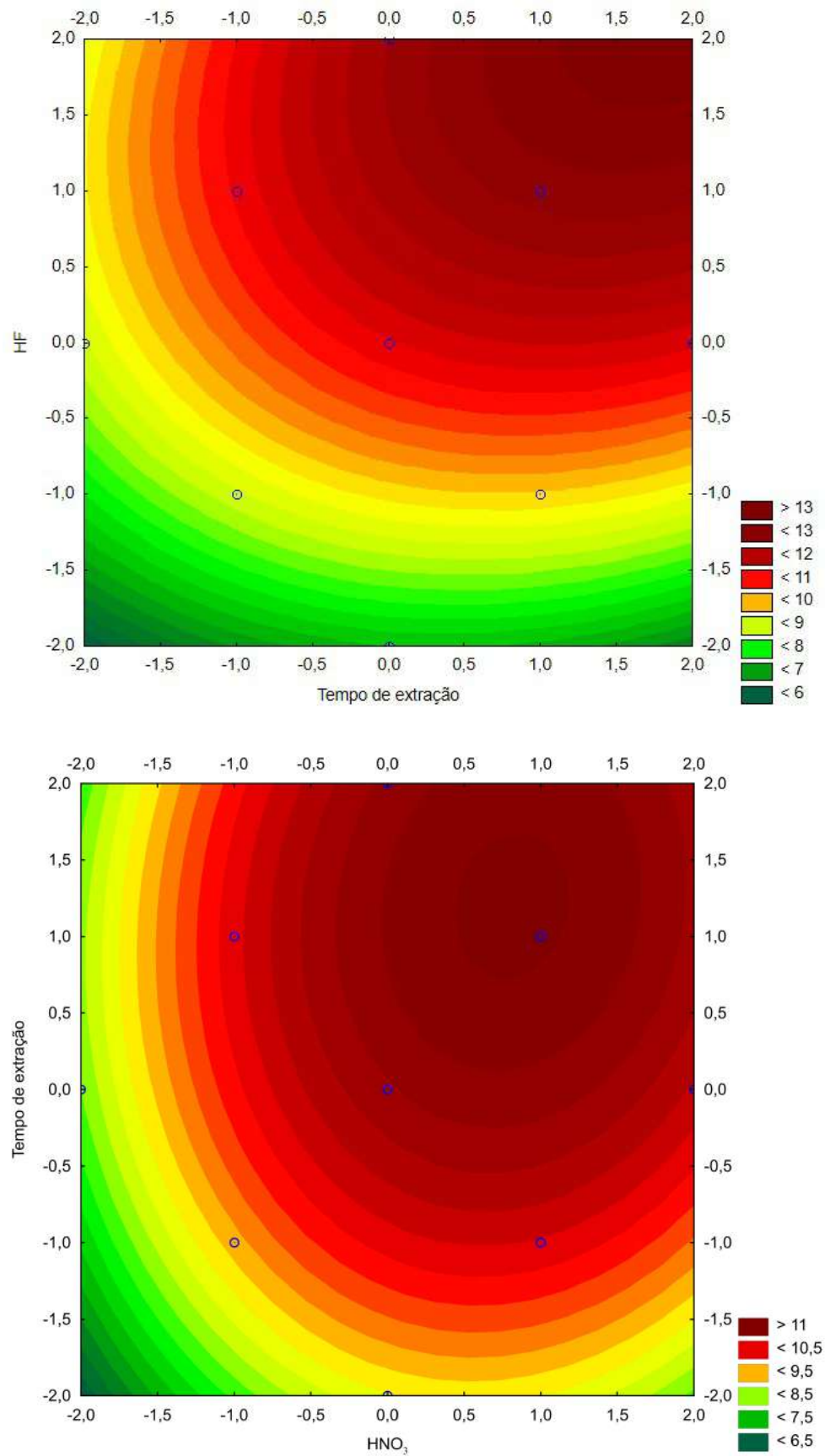
- v. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Cu** em amostras de solo.

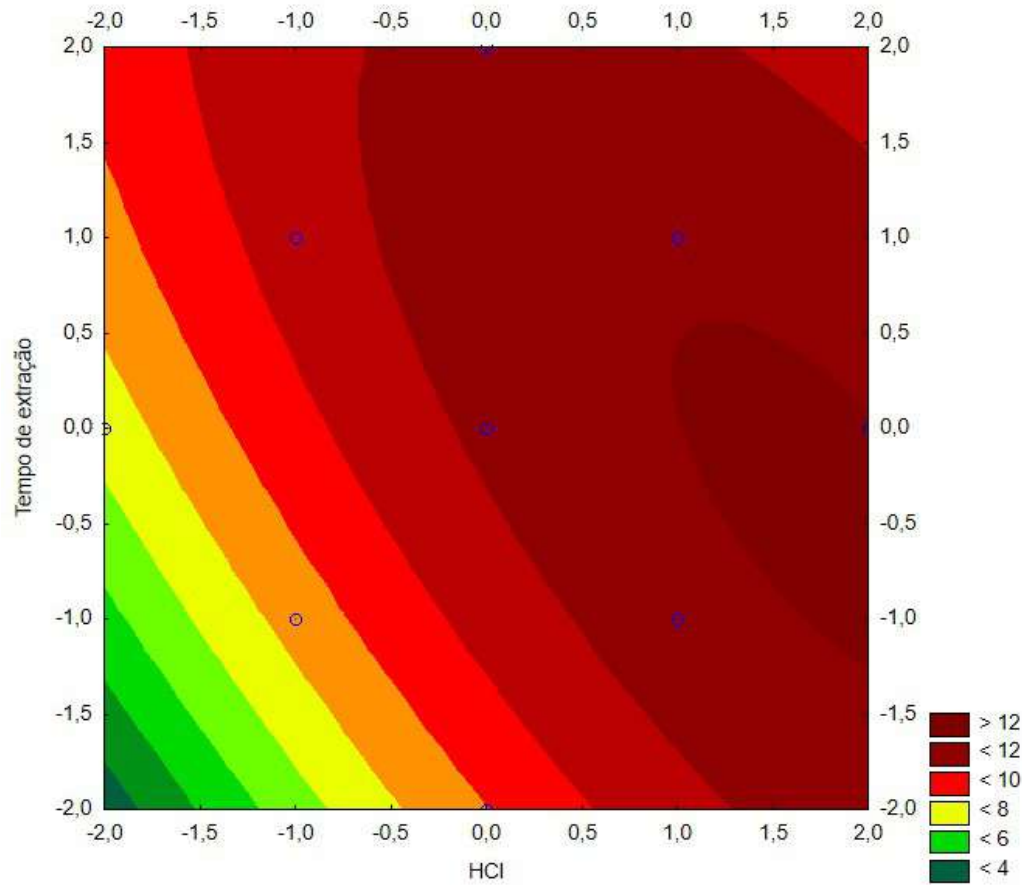
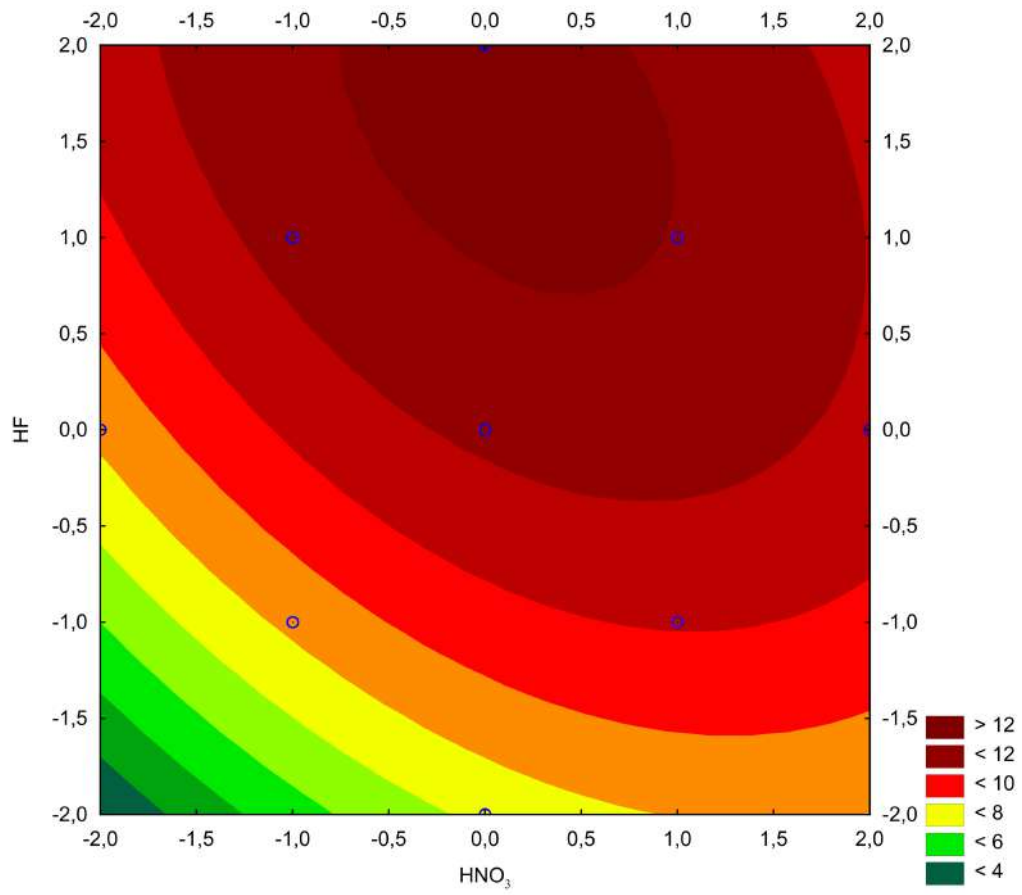


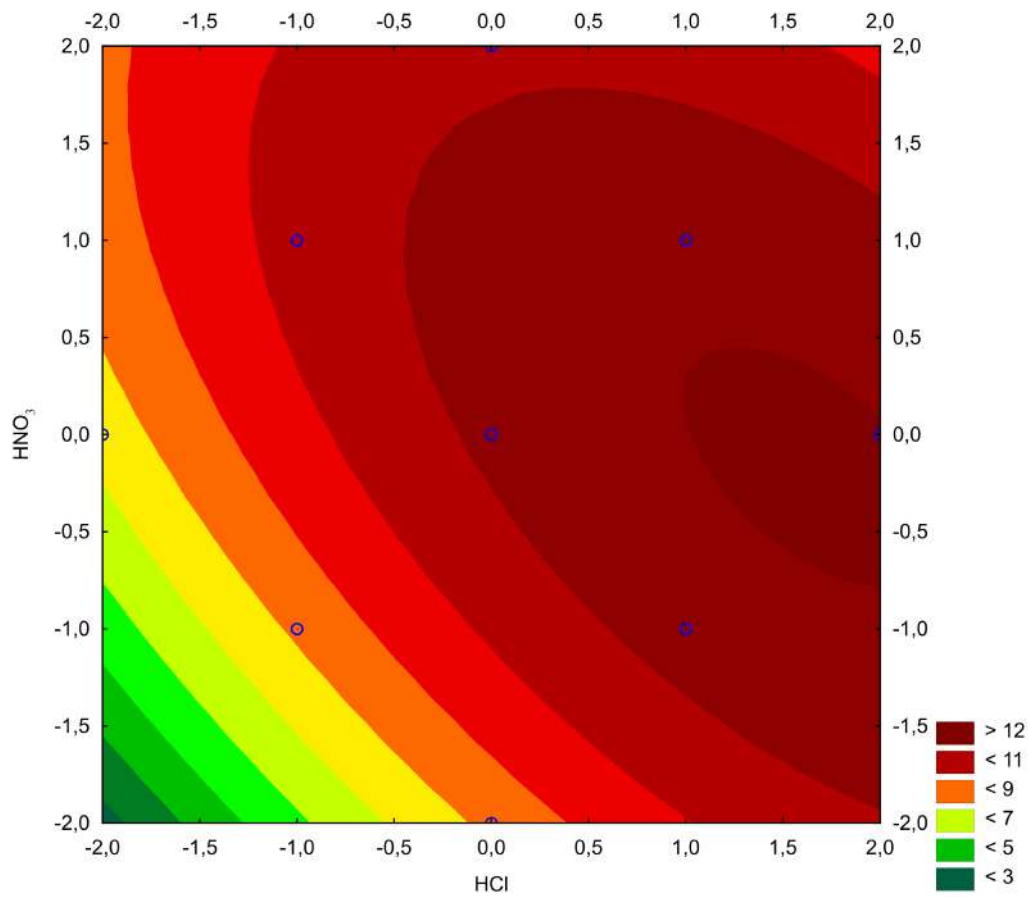
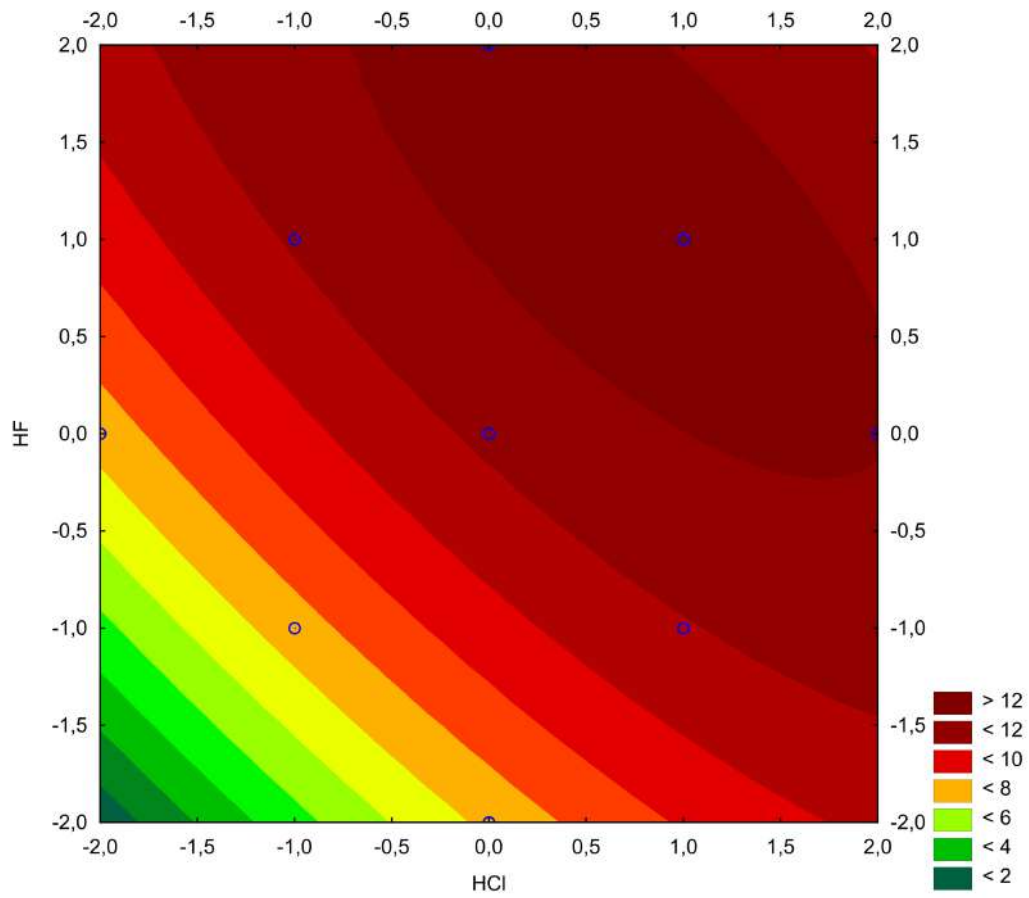




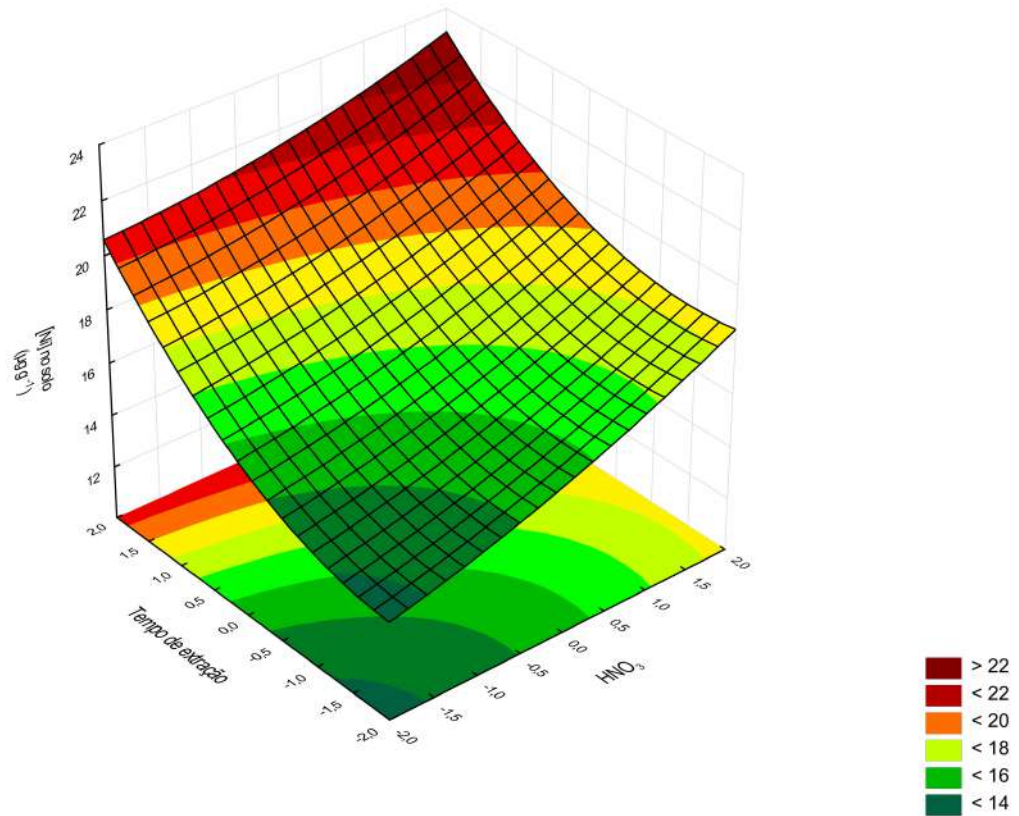
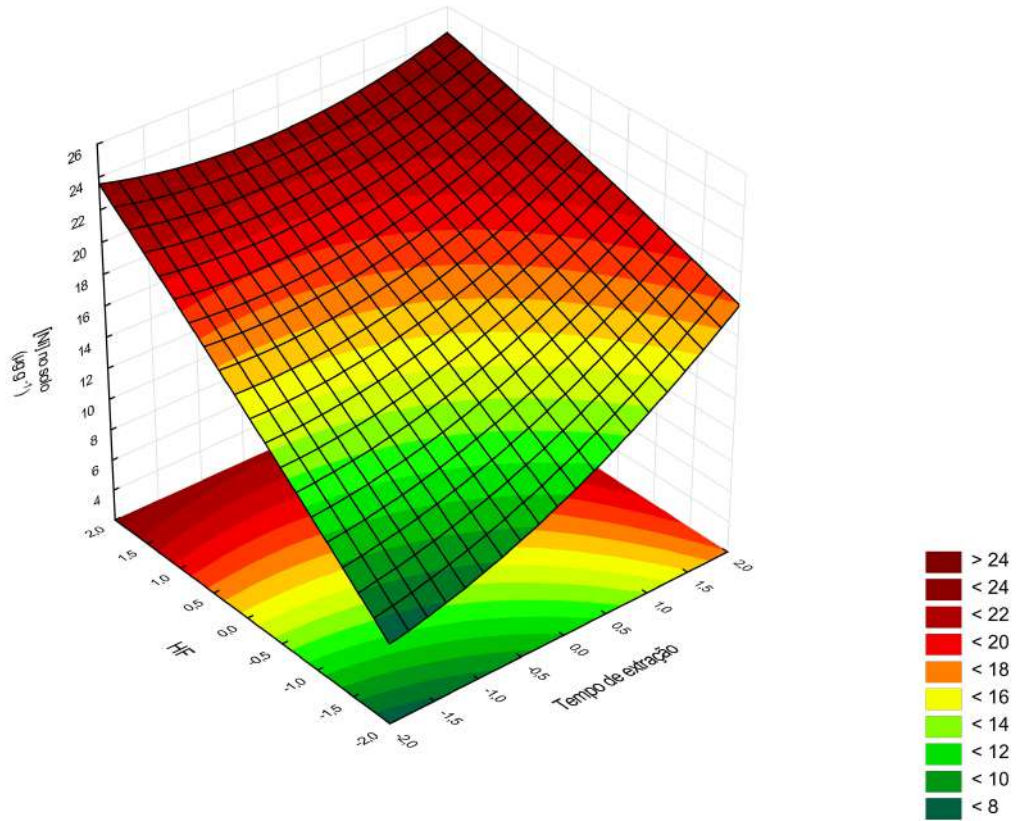
- vi. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Cu** em amostras de solo.

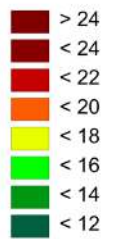
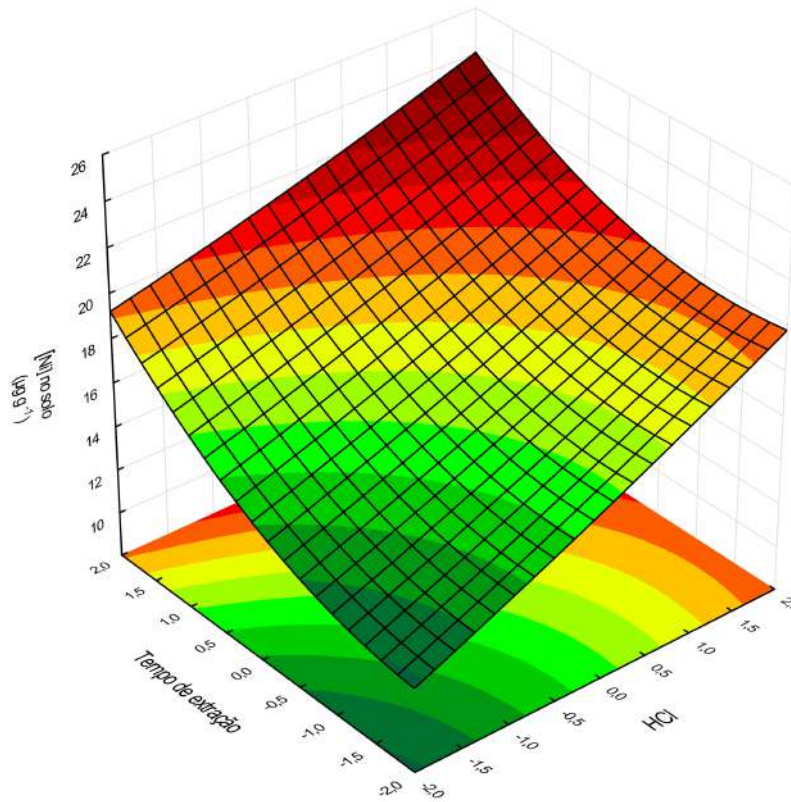
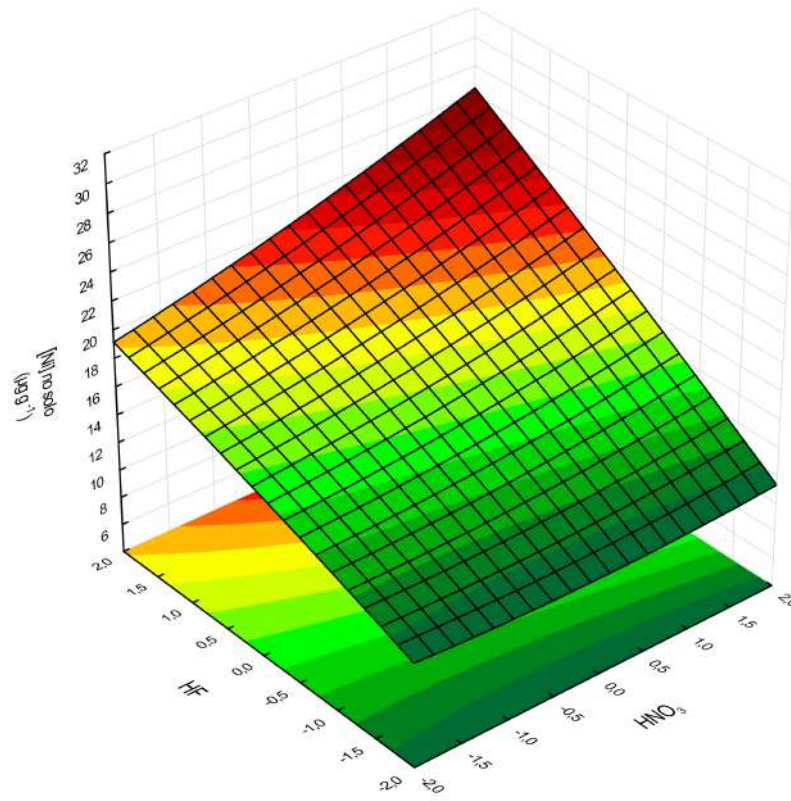


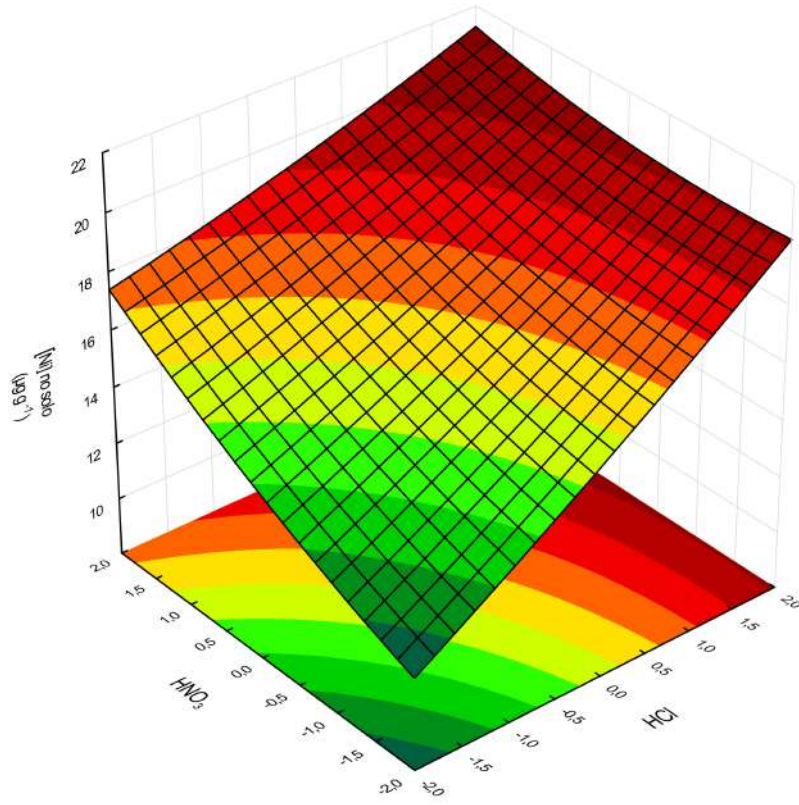
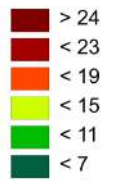
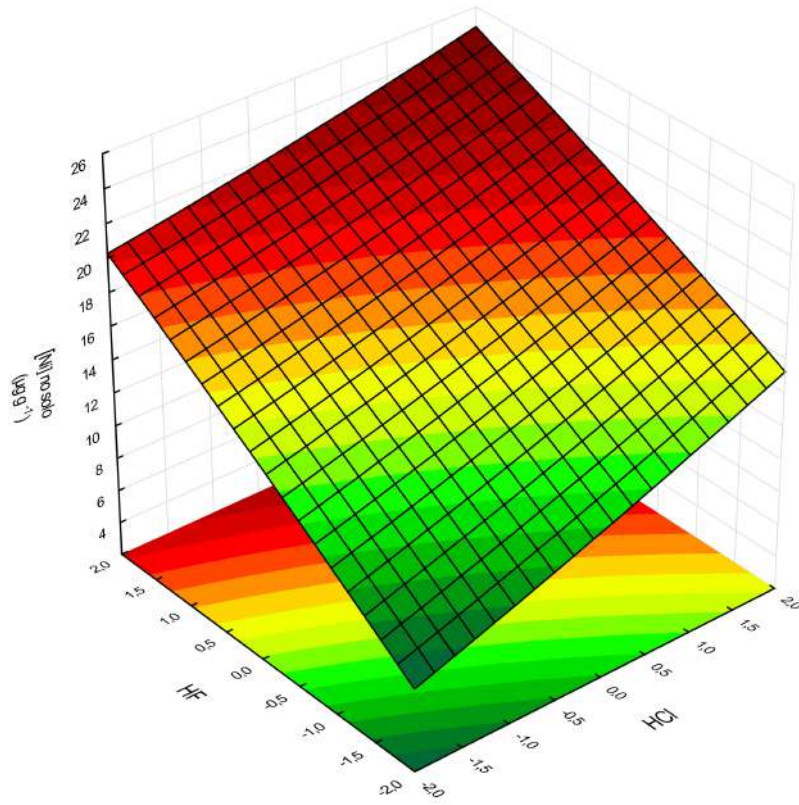




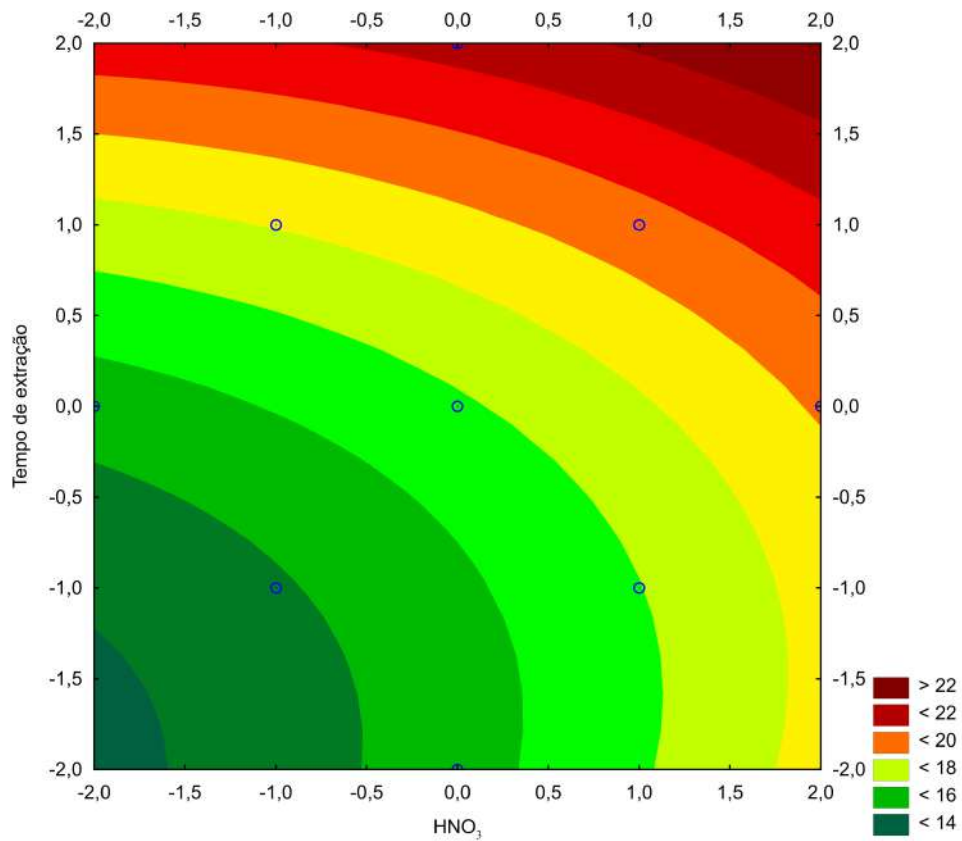
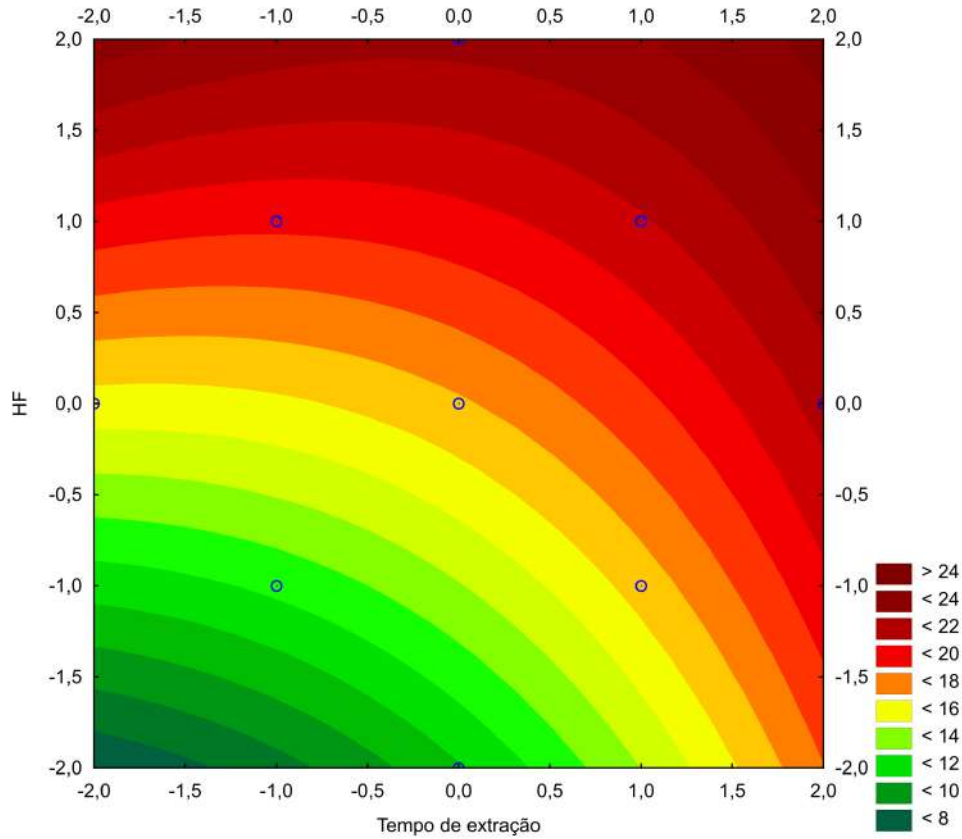
vii. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de Ni em amostras de solo.

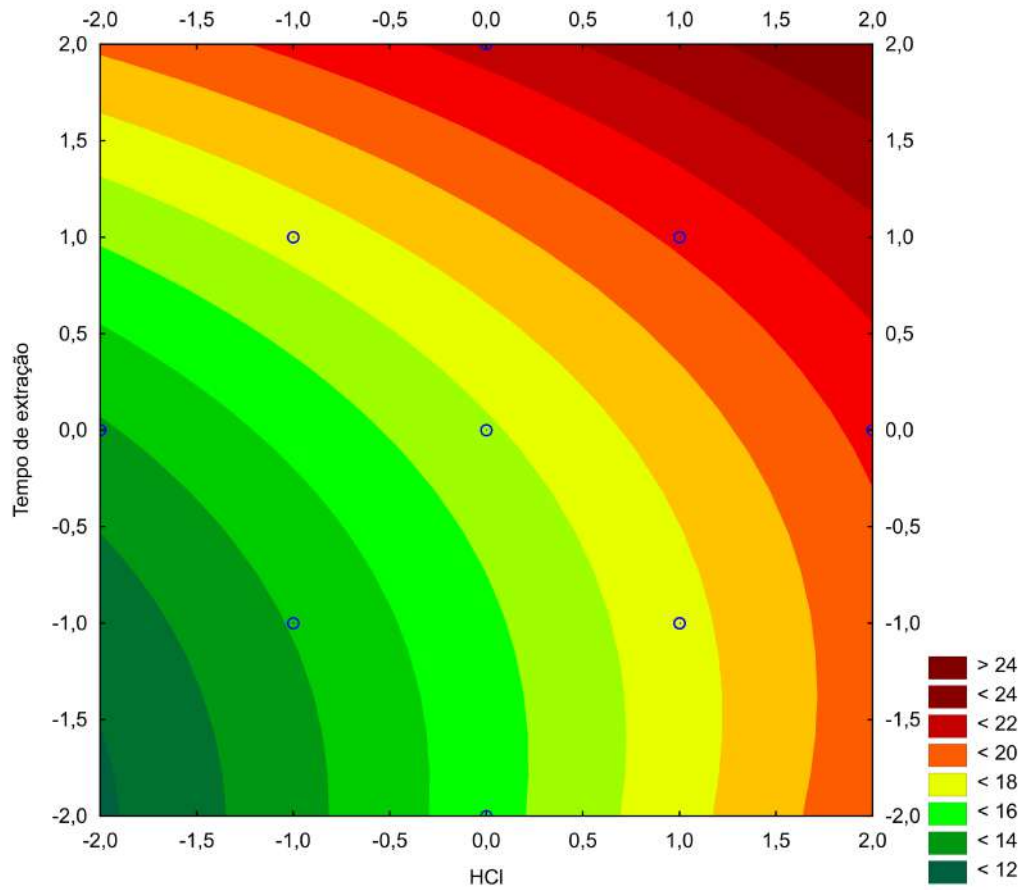
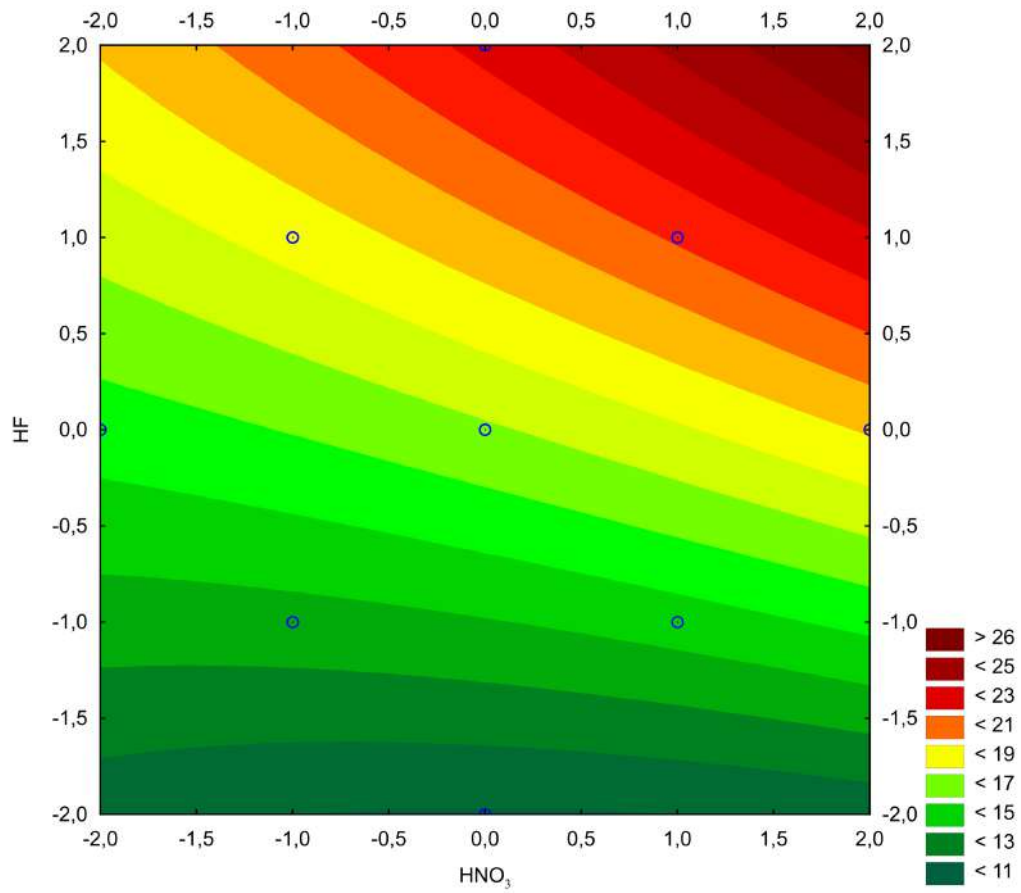


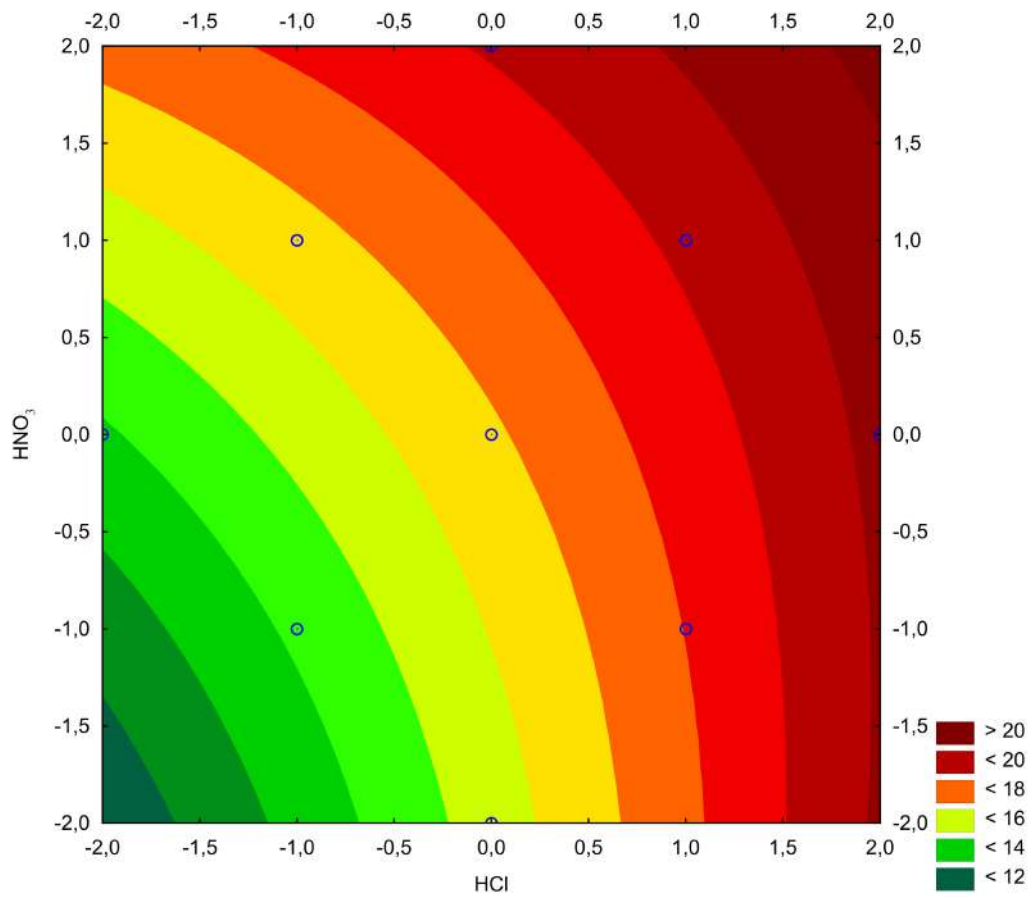
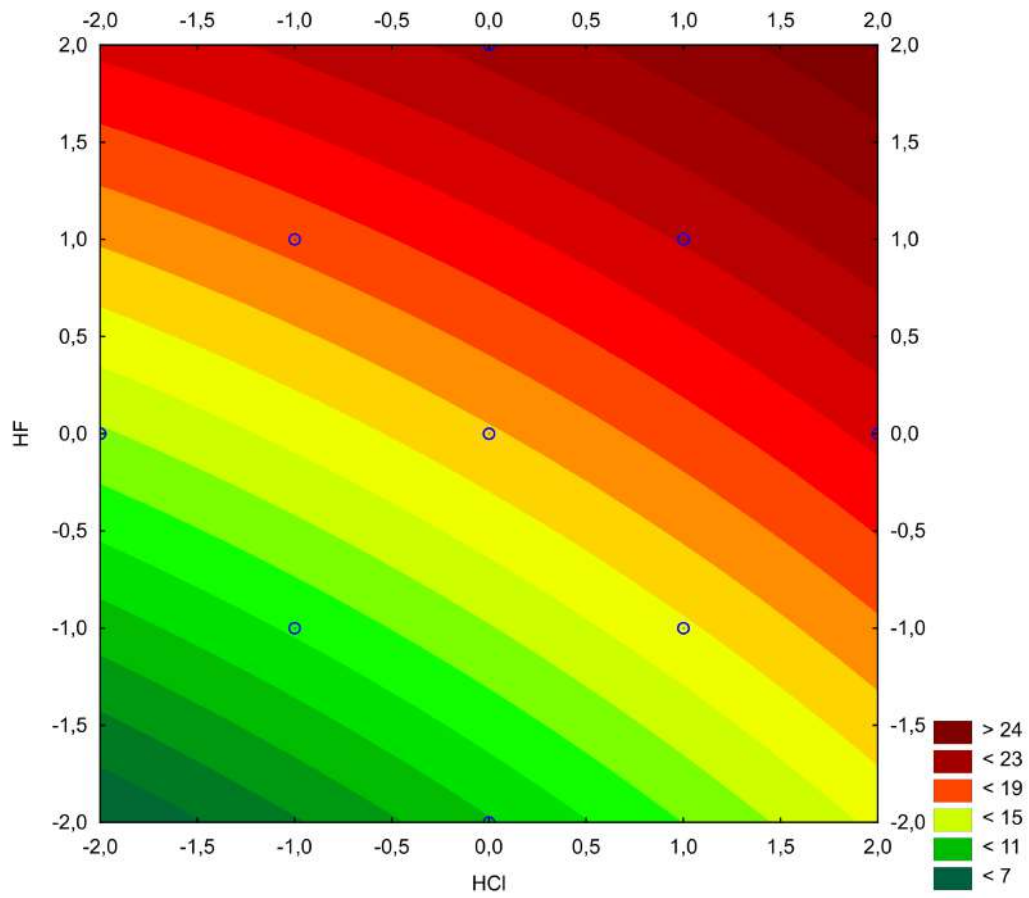




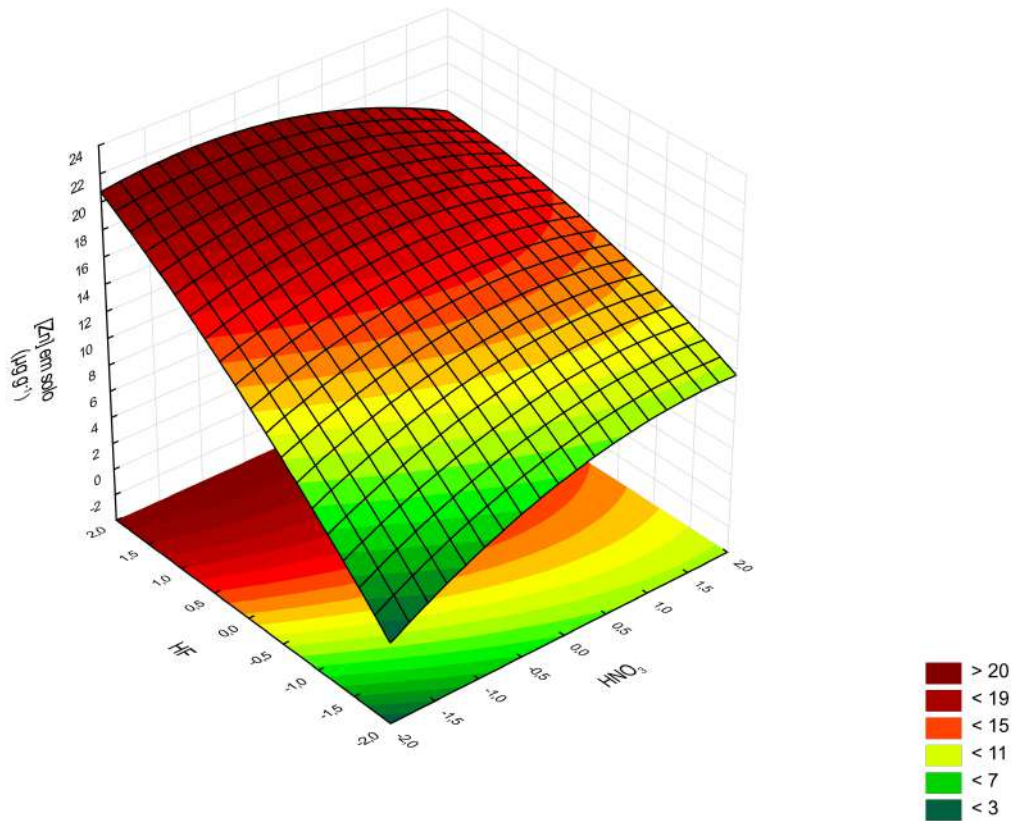
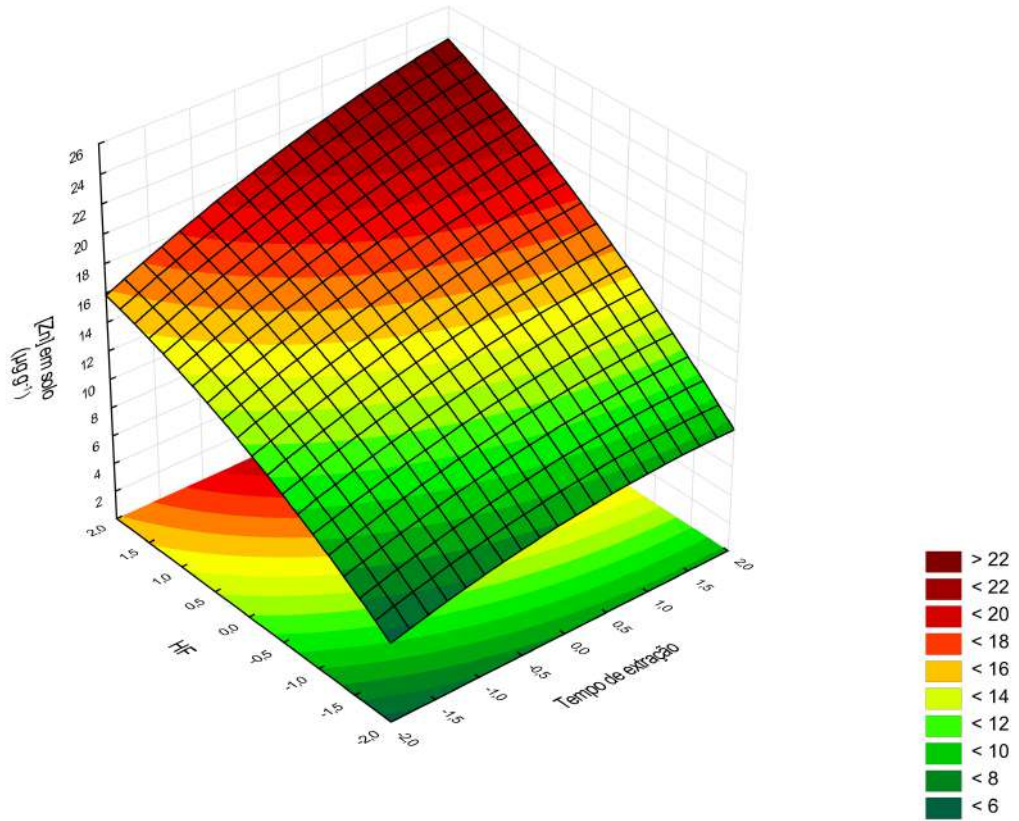
viii. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de Ni em amostras de solo.

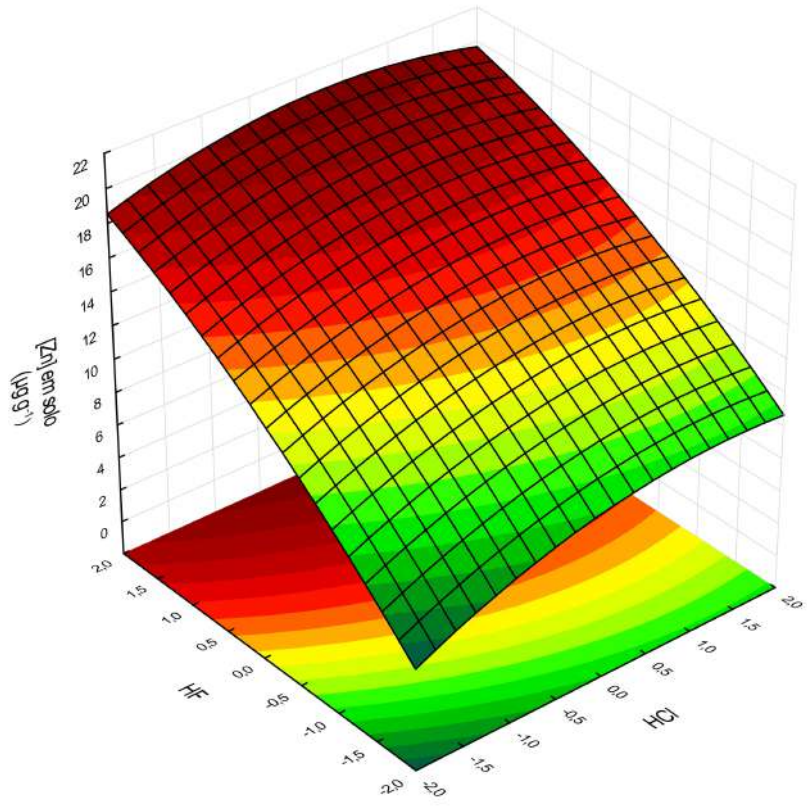




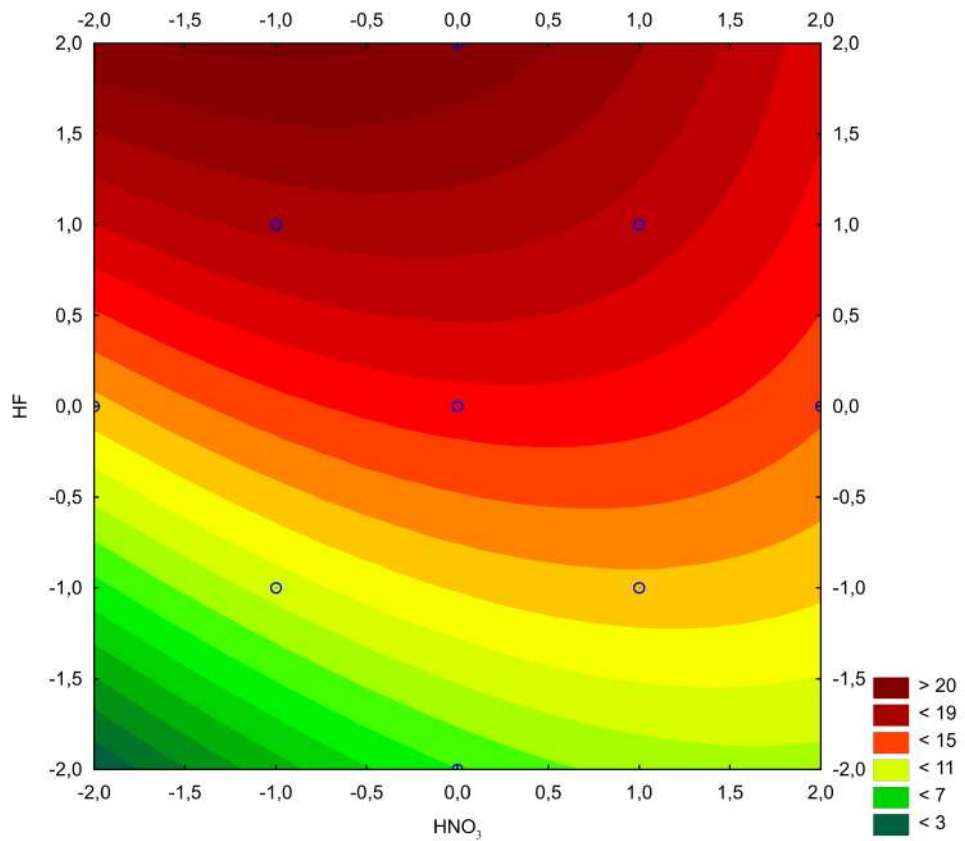
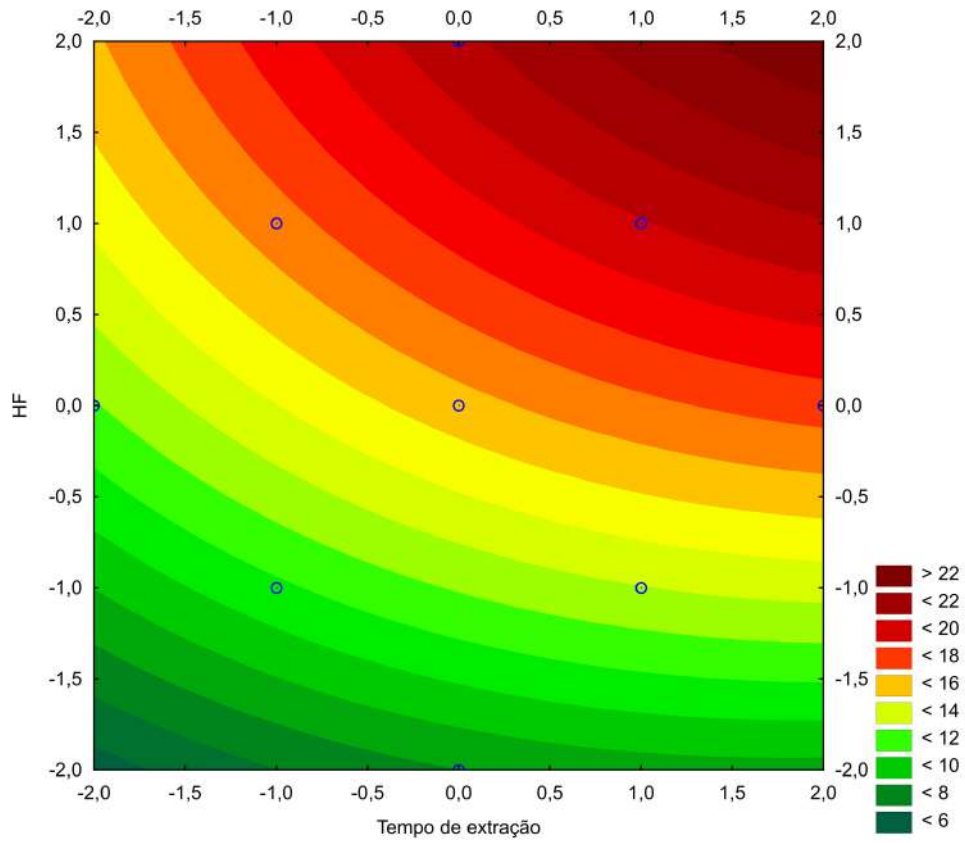


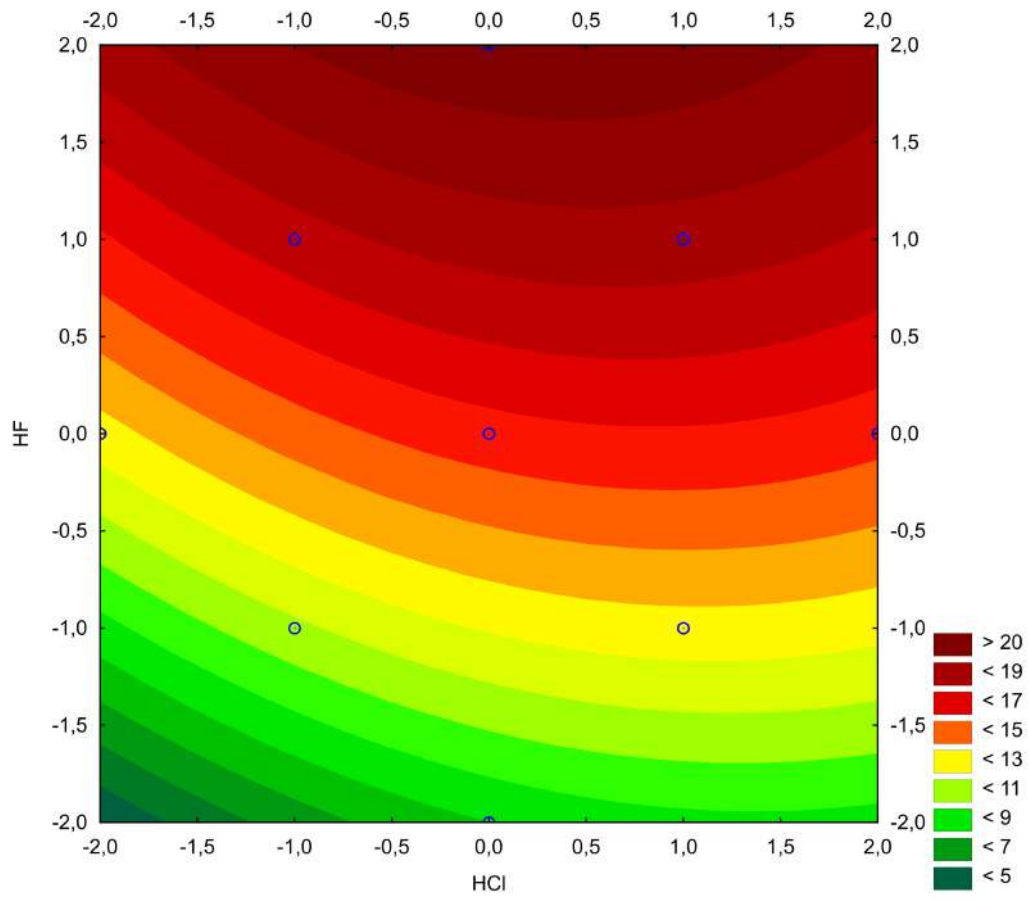
ix. Superfícies de resposta obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Zn** em amostras de solo.





- x. Superfícies de contorno obtidas para otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de **Zn** em amostras de solo.





APÊNDICE D - Resultados da aplicação analítica realizada para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo de regiões de Ponta Grossa e Guarapuava, no estado do Paraná

	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0 – 10	10,59±0,98	6,83±0,60	20,67±0,59	18,85±1,41	15,10±0,55	17,05±0,75	7,86±1,60	2,97±0,50
	10 – 20	15,69±0,49	5,45±0,08	19,54±0,35	19,73±0,55	17,21±0,66	13,28±0,76	7,90±0,22	3,38±0,04
	> 20	12,48±1,40	5,07±0,15	18,66±0,93	17,69±1,48	14,12±0,64	13,03±1,19	8,14±0,33	2,17±0,18
	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
		0 – 10	22,94±0,51	22,60±1,71	21,75±0,97	22,55±1,14	17,68±0,07	15,34±0,49	7,45±0,49
10 – 20		18,37±0,95	22,64±1,40	22,09±0,96	19,48±1,54	16,55±0,68	18,91±1,30	7,50±0,91	7,67±0,36
> 20		18,82±0,50	21,55±0,95	19,07±0,63	15,02±1,21	14,44±0,73	15,43±0,11	8,10±0,62	6,02±0,21
	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
Al (mg g^{-1})	0 – 10	110,43±1,44	111,56±2,23	179,11±1,57	169,97±8,38	178,14±3,89	170,23±5,69	133,06±3,00	143,98±8,10
	10 – 20	159,52±2,42	140,89±1,88	187,07±3,03	179,75±3,35	185,27±2,46	180,65±2,17	154,96±0,35	137,98±1,12
	> 20	169,41±2,97	162,27±7,59	183,46±3,95	179,15±8,85	182,38±11,84	191,41±4,43	151,24±11,99	144,16±2,25
	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
		0 – 10	168,32±4,59	162,99±3,96	173,66±3,72	172,38±14,74	172,35±3,06	166,67±1,50	56,33±4,79
10 – 20		177,24±9,93	161,01±5,19	173,70±1,59	167,82±3,53	173,47±0,64	171,36±3,26	61,82±4,95	133,08±2,92
> 20		184,15±0,55	187,01±0,69	179,26±2,23	179,14±1,68	183,88±0,66	194,34±1,98	56,80±2,46	136,42±8,32

Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10								
10 – 20		<LOQ _M				<LOD _M			
> 20									
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10								
10 – 20			<LOD _M			<LOQ _M	<LOD _M	<LOQ _M	
> 20									

Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10	34,46±1,13	37,57±4,50	58,73±1,46	60,77±1,32	56,55±1,71	63,40±1,86	191,91±2,00	321,42±9,05
10 – 20	40,45±1,95	33,51±1,24	60,20±1,81	58,98±1,22	58,92±0,52	65,11±0,53	181,21±12,81	315,52±15,24	
> 20	41,34±2,01	34,08±1,92	57,63±2,58	59,22±1,53	59,81±1,69	69,52±2,97	196,75±1,13	324,37±7,46	
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10	43,48±0,81	33,54±0,99	49,47±0,95	43,44±0,17	42,43±0,58	42,06±0,39	48,45±0,62	161,77±11,61
10 – 20	47,54±2,71	32,72±0,95	49,21±0,43	42,46±1,65	41,75±0,77	40,17±0,67	42,39±1,53	162,22±4,90	
> 20	49,10±0,32	34,57±0,64	51,78±0,48	41,88±0,87	42,36±1,43	43,24±0,08	52,21±3,46	176,27±14,37	

Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10				35,90±2,51	32,67±1,50			
10 – 20	<LOQ _M			30,88±1,10	32,08±3,38	<LOQ _M	<LOD _M	<LOQ _M	37,33±1,00
> 20				35,41±2,57	31,19±1,90				23,39±1,75
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10	<LOQ		28,50±3,20					
10 – 20	29,80±4,77	<LOQ _M	31,70±2,04		<LOQ _M		<LOD _M	<LOQ _M	
> 20	27,89±0,35		29,17±2,01						

Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10	32,80±1,96	26,48±0,90	52,37±2,26	57,27±7,65	60,43±1,09	71,25±6,59	88,98±5,29	103,19±6,53
10 – 20	43,99±5,10	29,42±3,86	52,08±2,16	51,21±1,18	60,07±1,24	58,05±7,37	94,82±8,69	110,61±11,63	
> 20	42,28±0,67	31,49±0,65	47,70±1,48	52,18±2,56	56,00±2,29	56,36±2,01	85,89±10,82	101,86±10,02	
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Profundidade (cm)	Sítio 5		Sítio 6		Sítio 7		Sítio 8	
		AA	NA	AA	NA	AA	NA	AA	NA
	0 – 10	68,94±7,18	76,13±0,89	73,91±1,49	78,19±2,63	61,51±2,07	65,85±1,08	18,15±1,42	78,10±1,56
10 – 20	70,81±3,14	54,29±1,35	72,58±0,51	65,93±2,55	57,51±0,84	58,80±1,38	15,42±0,82	81,51±7,28	
> 20	76,45±6,87	54,34±5,12	74,08±1,43	52,84±2,74	53,48±2,04	60,27±1,33	16,69±1,49	86,15±1,07	

AA: Área de agricultura convencional

NA: Área de mata nativa

ANEXO A - Características das amostras de solo aplicadas na Parte II

	Área de agricultura convencional	Área de mata nativa adjacente	Formação rochosa
Sítio 1	Cultivo de verão: Rotação de soja e milho Cultivo de inverno: Sucessão de aveia e trigo Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo com capoeira em fase de sucessão	Formação Ponta Grossa (Folhelho)
Sítio 2	Cultivo de verão: Soja, feijão e milho Cultivo de inverno: Rotação de culturas com aveia preta, nabo forrageiro e ervilhaca villosa Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Coberta por vegetação de campo nativo e floresta de sucessão	Formação Ponta Grossa (Folhelho)
Sítio 3	Cultivo de verão: Rotação de soja e milho Cultivo de inverno: Pastagem para o gado Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo com qualidade estrutural de solo não mobilizado por atividades agrícolas	Formação Furnas
Sítio 4	Cultivo de batata em sistema convencional Solo muito mobilizado por implementos agrícolas Adubação com N-P-K >2000 kg ha ⁻¹	Campo nativo – área não cultivada por problemas de pedregosidade, empecilho para a mecanização	Formação Serra Geral (Basalto)
Sítio 5	Cultivo de verão: Rotação de soja e milho Cultivo de inverno: Sucessão de aveia e trigo Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo com qualidade estrutural de solo não mobilizado por atividades agrícolas	Formação Furnas
Sítio 6	Cultivo de verão: Soja e milho Cultivo de inverno: Rotação de culturas com trigo, aveia, nabo forrageiro e ervilhaca villosa Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo, mas nas últimas 6 décadas esta área foi recoberta por floresta de sucessão	Formação Ponta Grossa (Folhelho)
Sítio 7	Cultivo de verão: Rotação de soja e milho Cultivo de inverno: Pastagem para o gado Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo	Formação Furnas
Sítio 8	Cultivo de verão: Rotação de soja, feijão e milho Cultivo de inverno: Monocultura de aveia Adubação com N-P-K < 300 kg ha ⁻¹	Campo nativo – coletada em margem de gruta, área de reserva legal	Formação Serra Geral (Basalto)