



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Samir Hipólito dos Santos

DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS PRESENTES EM
AMOSTRAS DE SOLO URBANO, FERTILIZANTES E ALIMENTOS
POR ICP OES: DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS E
USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

Salvador / BA
2022

SAMIR HIPÓLITO DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS PRESENTES EM
AMOSTRAS DE SOLO URBANO, FERTILIZANTES E ALIMENTOS
POR ICP OES: DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS E
USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Linha de pesquisa: Química Analítica Aplicada, Química Ambiental, Análise de Alimentos, Quimiometria

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo (UFBA)

Coorientador: Prof. Dr. Silvânio Silvério Lopes da Costa (UFS)

Este trabalho obteve auxílio financeiro na forma de bolsa de estudo na modalidade Doutorado, concedida pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia através do processo nº BOL0537/2018.

Salvador / BA
2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

S237 Santos, Samir Hipólito dos

Determinação de constituintes inorgânicos presentes em amostras de solo urbano, fertilizantes e alimentos por ICP OES: desenvolvimento de metodologias e uso de ferramentas quimiométricas/ Samir Hipólito dos Santos. – Salvador, 2022.

228 f.

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Silvânio Silvério Lopes da Costa

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2022.

1. Solo urbano. 2. Aditivos alimentares. 3. Fertilizantes. I. Araújo, Rennan Geovanny Oliveira. II. Costa, Silvânio Silvério Lopes da. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 631.416



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TERMO DE APROVAÇÃO

SAMIR HIPÓLITO DOS SANTOS

"DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE SOLO URBANO, FERTILIZANTES E ALIMENTOS POR ICP OES: DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS E USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Silvânio Silvério Lopes da Costa
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Adnivia Santos Costa Monteiro
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 22 de agosto de 2022

A verdade pode ser intrigante. Pode dar algum trabalho lidar com ela. Pode ser contra intuitiva. Ela pode contradizer preconceitos profundamente enraizados. Pode não se coadunar com o que queremos desesperadamente que seja verdade. Mas nossas preferências não determinam o que é verdade.

(Carl Sagan)

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa que chega ao fim, dessa longa caminhada da vida e algumas pessoas fizeram parte desse processo e foram necessárias para a realização desse trabalho, seja direta ou indiretamente. Pois, é preciso mostrar os meus sinceros agradecimentos e primeiramente, meu infinito agradecimento ao Universo.

A minha mãe por todo o apoio e ajuda ao longo de toda essa jornada, que com certeza se iniciou desde antes do meu ingresso na Universidade e a minha família, irmã, irmãos e avó pelo apoio.

Aos meus amigos de todo sempre que acreditaram na minha evolução para chegar até o final. Em especial à Elidian por sempre me apoiar.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rennan Geovanny, por sempre ajudar em tudo, pela paciência e generosidade ao longo de todo esse processo.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Silvânio Silvério por toda a colaboração e suporte no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas do GPEQAA pela colaboração e companhia durante os dias no laboratório. Em especial à Humberto pela amizade e convivência de todos os dias.

Ao LEPETRO pelo grande suporte dado na realização desse trabalho, em especial à Dr^a. Sarah Adriana, Larissa, Juce, Rui e Guilherme.

Ao laboratório LTMA, UFS, pela infraestrutura cedida para a realização de uma parte desse trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFBA pelas aulas e conhecimento.

A FAPESB pela concessão da bolsa de doutorado, e ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos recentes sobre avaliação de elementos inorgânicos em solos.....	37
Tabela 2. Classificação granulométrica do solo	39
Tabela 3. Classificação do índice de geoacumulação (Igeo).....	41
Tabela 4. Classificação da intensidade de poluição com o valor do fator de enriquecimento.	42
Tabela 5. Valores orientadores, VRQs do Estado de Sergipe, VP e VI de elementos inorgânicos para solos.	45
Tabela 6. Resumo dos métodos oficiais do USEPA, série SW-846.....	54
Tabela 7. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial.....	69
Tabela 8. Pontos de coleta de solo urbano no município de Aracaju e as suas respectivas coordenadas Geográficas.....	72
Tabela 9. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} . 77	
Tabela 10. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento Doehlert, valores reais e codificados.....	77
Tabela 11. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , em mg kg^{-1}	79
Tabela 12. Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	82
Tabela 13. Matriz do planejamento Doehlert.	84
Tabela 14. Valores de mínimo, máximo e críticos das condições experimentais.	87
Tabela 15. Análise da variância (ANOVA) para o planejamento Doehlert.	88
Tabela 16. Valores de concentração encontrados em seis CRMs, desvio padrão relativo (%RSD), concordância, LoD e LoQ, utilizando o procedimento de extração, usando ácidos diluídos em bloco digestor em sistema fechado e detecção por ICP OES.	92
Tabela 17. Comparação entre as concentrações dos constituintes inorgânicos para o método de digestão (EPA 3052) e o método de extração otimizado.....	97
Tabela 18. Concentrações encontradas nas amostras de solo urbano em Aracaju, Sergipe, através da determinação por ICP OES.	101
Tabela 19. Resumo estatístico das concentrações (Al e Fe em %, demais elementos em mg kg^{-1}) para as frações (S), (F) e (S+F) das amostras de solo urbano do município de Aracaju.....	105
Tabela 20. Concentrações médias de constituintes inorgânicos em solos de áreas urbanas em outras regiões do mundo e deste trabalho, concentração em mg kg^{-1}	113
Tabela 21. Porcentagem granulométrica de solo urbano coletado em Aracaju - SE... 116	
Tabela 22. Valores do coeficiente de determinação (R^2) e correlação (r) e nível de significância (p) da análise de regressão linear das concentrações de Al e Fe versos as concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.	123
Tabela 23. Fator de enriquecimento (FE) dos elementos químicos das amostras de solo urbano de Aracaju-SE.....	135
Tabela 24. Índice de geoacumulação (Igeo) dos elementos químicos nas amostras de solo urbano de Aracaju-SE.....	139
Tabela 25. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações dos constituintes inorgânicos das amostras de solo urbano de Aracaju – SE e as granulometrias.	148

Tabela 26. Valores de pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais.	150
Tabela 27. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial.....	161
Tabela 28. Concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras de fertilizantes por ICP OES.	164
Tabela 29. Valores de pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais, usando as concentrações das amostras de fertilizantes minerais.	168
Tabela 30. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial para as amostras de essência alimentícia.....	178
Tabela 31. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para otimização do método de digestão das amostras de essência alimentícia utilizando o bloco digestor fechado.	183
Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial fracionário do método de digestão usando um bloco digestor fechado.	186
Tabela 33. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para otimização do método de digestão ácida assistida por ultrassom.	189
Tabela 34. Resultados da ANOVA para planejamento fatorial fracionário do método de digestão assistida por ultrassom.	192
Tabela 35. Comparação entre os métodos de digestão em bloco digestor e digestão assistida por ultrassom em porcentagem de carbono orgânico dissolvido (%DOC), em quatro amostras de essência alimentícia.	194
Tabela 36. Limites de detecção e quantificação do método de digestão assistida por ultrassom em amostras de gelatina e refresco em pó.....	196
Tabela 37. Comparação entre o método de digestão em bloco digestor fechado e o método de digestão assistida por ultrassom na determinação multielementar (mg L^{-1}) de três amostras de essência alimentícia e desvio padrão relativo (%RSD), concordância e teste de adição e recuperação.	198
Tabela 38. Resultados em porcentagens para o teste de adição e recuperação e desvio padrão relativo (RSD) do método de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia, através das análises por ICP OES.....	199
Tabela 39. Resultados em porcentagem para o teste de adição e recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para o método de digestão assistida por ultrassom em amostras de bebidas energéticas e gelatina em pó por ICP OES.....	201
Tabela 40. Concentrações (em mg L^{-1}) de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti e Zn em amostras de essência alimentícia, gelatina em pó, bebidas energéticas e refrescos em pó, através da análise por ICP OES, usando o método de digestão assistida por ultrassom.	204
Tabela 41. (Continuação) Concentrações (em mg L^{-1}) de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti e Zn em amostras de essência alimentícia, gelatina em pó, bebidas energéticas e refrescos em pó, através da análise por ICP OES, usando o método de digestão assistida por ultrassom.	205

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resumo das complexas interações do solo.	22
Figura 2. Mapa do município de Aracaju – SE (Autoria própria).....	26
Figura 3. Porcentagem da população em áreas urbanas no Mundo, América do Sul e Brasil.....	29
Figura 4. Esquema da tocha geradora do plasma (Autoria própria).....	64
Figura 5. Mapa da Localização dos 22 pontos amostrais de solo urbano na cidade de Aracaju (Autoria própria).	71
Figura 6. Fotos dos pontos amostrais P1, P2 e P3 de solo urbano do município de Aracaju, Sergipe.	74
Figura 7. Gráfico de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	80
Figura 8. Gráfico de superfície de resposta.	85
Figura 9. Gráfico de contorno.	86
Figura 10. Gráficos de análise de regressão linear da comparação entre os métodos de digestão e extração para amostras 1S e 3S.	99
Figura 11. Representação gráfica dos resultados da análise granulométrica dos solos urbanos de Aracaju.	118
Figura 12. Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.....	124
Figura 13. Valores dos fatores de enriquecimento das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.	137
Figura 14. Valores de índice de geoacumulação das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.....	141
Figura 15. Gráfico de pesos (a) e scores (b) para a PC1 versus PC2 para as concentrações dos elementos das amostras de solo urbano de Aracaju.....	152
Figura 16. Dendrograma das variáveis do sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's, aplicados nas amostras de solo urbano coletadas em Aracaju.	155
Figura 17. Dendrograma das amostras (casos) de solo urbano no sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's.	156
Figura 18. Gráfico de pesos (a) e scores (b) para a PC1 versus PC2 para as concentrações dos elementos das amostras de fertilizantes.	170
Figura 19. Dendrograma das variáveis do sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's, aplicados nas amostras de fertilizantes minerais.....	172
Figura 20. Dendrograma das amostras (casos) de fertilizantes no sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's.	173
Figura 21. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o método de digestão por bloco digestor fechado.	184
Figura 22. Gráfico de correlação entre os valores preditos vs. observados do planejamento fatorial fracionário do método de digestão empregando um bloco digestor fechado.....	187
Figura 23. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o método de digestão assistida por ultrassom.....	190
Figura 24. Gráfico de correlação entre os valores preditos vs. observados do planejamento fatorial fracionário para o método de digestão assistida por ultrassom.	193

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BCR 032 - Material de referência certificado de rocha fosfática Marroquina natural (fosforita) (Natural Moroccan Phosphate Rock (Phosphorite))

BCR 142 - Material de referência certificado de solo arenoso (Trace Elements in a Light Sandy Soil)

BEC – Concentração equivalente de fundo (do inglês *background equivalent concentration*)

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*)

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

HCA – Análise de agrupamento hierárquico (do inglês *hierarchical cluster analysis*)

I_{Branco} – Intensidades do branco analítico

I_{Prad} – Intensidades das soluções padrão

ICP – Plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively coupled plasma*)

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union Pure and Applied Chemistry*)

JECFA – Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

LoD – Limite de detecção

LoQ – Limite de quantificação

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MSR – Metodologia de superfície de resposta

NIST – *National Institute of Standard & Technology*

NIST SRM 120c – Material de referência certificado de Rocha fosfática da Florida (Florida Phosphate Rock)

NIST SRM 694 – Material de referência certificado de Rocha fosfática ocidental (Western Phosphate Rock)

NIST SRM 695 – Material de referência certificado de Elementos traço em fertilizantes multi-nutrientes (Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer)

NIST SRM 2710a – Material de referência certificado de Solo de Montana (Montana I Soil).

PTWI – Provisional tolerable weekly intake (Ingestão semanal tolerável provisória)

PCA – Análises de componentes principais (do inglês *Principal component analysis*)

PTFE – Politetrafluoretileno

SBR – Razão sinal ruído (do inglês *signal to background ratio*)

RM – Resposta múltipla

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês *relative standard deviation*)

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *US Environmental Protection Agency*)

WHO – World Health Organization

Sumário

RESUMO	14
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1. Solos: funções, características e composição	21
2.1.1. Solos urbanos: fontes e características de contaminação	27
2.1.2. Constituintes inorgânicos no solo.....	30
2.1.3. Textura do solo ou análise granulométrica.....	38
2.1.4. Avaliação dos índices de poluição em solos urbanos.....	40
2.1.5. Legislação e valores de referência de qualidade do solo.....	43
2.2. Fertilizantes	46
2.3. Essência alimentícia e aditivos alimentares	49
2.4. Preparo de amostra de solos e alimentos para determinação de constituintes inorgânicos	51
2.5. Ferramentas quimiométricas utilizadas na otimização do preparo de amostras.....	58
2.5.1. Técnicas de planejamento de experimentos	58
2.5.2. Análise multivariada de dados	60
2.6. Técnicas espectroanalíticas para análise química	62
3. OBJETIVOS	66
3.1. Objetivo geral.....	66
4. Otimização de um método analítico utilizando ácidos diluídos para extração de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano coletadas em Aracaju, Sergipe, Brasil	67
4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	67
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.2.1. Reagentes e soluções	67
4.2.2. Instrumentação	68
4.2.3. Coleta e pré-tratamento das amostras de solos urbanos de Aracaju.....	69
4.2.4. Procedimento de digestão total em amostras de solos urbanos.....	75
4.2.5. Procedimento de extração em amostras de solos urbanos.....	75
4.2.6. Controle de qualidade.....	76
4.2.7. Planejamento experimental	76
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.3.1. Otimização das condições experimentais utilizando bloco digestor fechado.....	78
4.3.2. Parâmetros analíticos de desempenho	89
4.3.2.1. Limites de detecção e quantificação.....	89

4.3.2.2. Precisão e exatidão	90
4.3.3. Constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano de Aracaju	100
4.3.4. Análise granulométrica ou textura do solo.....	115
4.3.5. Determinação da base geoquímica da região	120
4.3.6. Determinação dos índices de poluição dos solos urbanos de Aracaju.	133
4.3.7. Matriz de correlação de Pearson	146
4.3.8. Análise multivariada de dados	149
4.3.8.1. Análise de componente principal	149
4.3.8.2. Análise de agrupamento hierárquico.....	153
4.4. Considerações finais.....	157
5. Quantificação de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais	159
5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	159
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	159
5.2.1. Reagentes, soluções e amostras.....	159
5.2.2. Instrumentação	160
5.2.3. Procedimento de extração dos analitos em amostras de fertilizantes.....	161
5.2.4. Controle de qualidade.....	162
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	162
5.3.1. Determinação de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais. 162	
5.3.2. Análise multivariada dos dados para os resultados de fertilizantes minerais.....	167
5.3.2.1. Análise de componente principal (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA) das concentrações das amostras de fertilizantes.	167
5.4. Considerações finais.....	174
6. Desenvolvimento de um método simples de digestão assistida por ultrassom para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia, bebidas energéticas e outros alimentos, empregando ICP OES.....	175
6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	175
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	176
6.2.1. Reagentes, soluções e amostras.....	176
6.2.2. Instrumentação	177
6.2.3. Amostras de essência alimentícia e outros tipos de alimentos	178
6.2.4. Preparação de amostra de essência alimentícia.....	178
6.2.4.1. Procedimento de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia	178
6.2.4.2. Procedimento de digestão de amostra de essência alimentícia usando o bloco digestor fechado	179
6.2.4.3. Análise direta.....	180
6.2.5. Planejamento experimental	180
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	181

6.3.1. Otimização das condições experimentais da digestão em bloco digestor fechado..	181
6.3.2. Otimização das condições experimentais do processo de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia	187
6.3.3. Determinação de carbono orgânico dissolvido e concentração ácida residual.....	193
6.3.4. Parametros analíticos de desempenho	195
6.3.4.1. Limite de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ).....	195
6.3.4.2. Exatidão e precisão.....	196
6.3.5. Aplicação do método otimizado de digestão assistida por ultrassom	202
6.4. Considerações finais.....	208
7. CONCLUSÃO	210
8. REFERÊNCIAS	211

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos três métodos de preparo de amostras utilizando bloco digestor com sistema fechado e digestão assistida por ultrassom, sendo um procedimento de preparo de amostras de solo urbano e dois procedimentos de preparo de essência alimentícia. As análises químicas foram realizadas empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O procedimento de preparo das amostras de solos foi otimizado através das técnicas de planejamento fatorial fracionário e planejamento Doehlert. A exatidão do método analítico foi confirmada através das análises químicas de seis materiais de referência certificados: solo arenoso leve (BCR 142), rocha fosfata marroquina (BCR 032), rocha fosfata da Florida (NIST SRM 120c), rocha fosfatada do oeste (NIST SRM 694), elementos traço em fertilizantes de multinutrientes (NIST SRM 695), e Montana I - Solo com elevadas concentrações de elementos traço (NIST SRM 2710a), obtendo valores de concordância entre 80 e 119%. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD), sendo menor do que 10%, (n=3). O método proposto foi aplicado em 43 amostras de solo urbano coletadas do município de Aracaju, SE em duas frações de profundidade (22 frações S (0-20 cm) e 21 frações F (20-40 cm)). Nestas amostras foram determinadas as concentrações de 22 constituintes inorgânicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn). De acordo com os valores de referência de qualidade dos solos (VRQs), somente as amostras 2S e 2F apresentaram concentrações menores dos constituintes inorgânicos do que os VRQs, e nas amostras 13F, 15S e 18F, foram encontrados valores maiores do que o valor de prevenção (VP, 2,00 mg kg⁻¹, Sb). A análise granulométrica mostrou que os elementos químicos estão distribuídos entre as partículas de areia muito fina, silte e argila. O fator de enriquecimento (FE) indicou que somente as amostras 11S, 12S e 12F apresentaram grave enriquecimento por influências antrópicas para as concentrações de Zn. O índice de geoacumulação (Igeo) caracterizou a amostra 11S como moderadamente poluída e as amostras 12S e 12F como moderadamente a fortemente poluídas. A análise de componente principal (PCA) indicou que, em amostras de áreas onde o tráfego veicular foi mais intenso, as concentrações dos elementos químicos foram maiores. O método proposto para as amostras de solo também foi aplicado em amostras de fertilizantes minerais para determinação dos mesmos 22 constituintes inorgânicos por ICP OES. As concentrações dos elementos químicos variaram entre 0,16 mg kg⁻¹ (Cd) e 427 g kg⁻¹ (P). As amostras de fertilizantes Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram as maiores concentrações na maioria dos elementos químicos determinados. Concentrações acima do limite máximo permitido pela legislação vigente brasileira foram encontradas nas amostras: Fert.12, Fert.14, Fert.15, Fert.16 e Fert.18 para As, Fert.12, Fert.14 e Fert.15 para Cd e Fert.12 para Cr e Pb. A PCA indicou que as amostras com as maiores concentrações dos elementos químicos foram do tipo superfosfatadas. Foram otimizados dois procedimentos de preparo das amostras de essência alimentícia por digestão assistida por ultrassom e por bloco digestor fechado através do planejamento fatorial fracionário. A exatidão do método de digestão assistida por ultrassom foi avaliada através da comparação com o método de digestão em bloco digestor, variando entre 90% (Mn) e 117% (Fe). A exatidão dos dois métodos também foi avaliada através do teste de adição e recuperação de analito variando entre 84% (Al) e 104% (Ca) para a digestão assistida por ultrassom, e para a digestão em bloco digestor fechado variou entre 80% (Mg) e 119% (Sr). A precisão para ambos os métodos de preparo de amostra foi expressa como desvio padrão relativo, sendo menor do que 10%,

(n=3). A metodologia usando a digestão assistida por ultrassom foi aplicada em amostras de essência alimentícia, bebida energética, gelatina em pó e refresco em pó, para determinação de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V e Zn por ICP OES. Sódio (158 mg L^{-1}) e S (594 mg L^{-1}) apresentaram as maiores concentrações médias nas amostras de essência alimentícia. Foi encontrado a presença de Al somente nas amostras da bebida energética A ($2,52 \text{ mg L}^{-1}$) e no refresco em pó ($7,50 \mu\text{g g}^{-1}$). A amostra de bebida energética A foi a única amostra que apresentou concentração de Ba ($0,119 \mu\text{g L}^{-1}$). Somente a amostra de refresco em pó apresentou concentração de Ti ($25,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($202 \mu\text{g g}^{-1}$). Este trabalho apresentou diferentes estratégias para o preparo de amostras em diferentes tipos de matrizes, conseguindo através das otimizações, redução de reagentes e redução de resíduos químicos, com boa exatidão e precisão dos resultados.

Palavras Chaves: Solo urbano; Fertilizantes minerais; Aditivos alimentares; Constituintes inorgânicos; Preparo de amostras; Ferramentas quimiométricas; Índices de poluição do solo; ICP OES.

ABSTRACT

In this work, three methods of sample preparation were developed using digester block with closed system and digestion assisted by ultrasound, being a procedure for preparing urban soil samples and two procedures for preparing flavouring essence. Chemical analyzes were performed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The soil sample preparation procedure was optimized using fractional factorial design and Doehlert design. The accuracy of the analytical method was confirmed by chemical analysis of six certified reference materials: light sandy soil (BCR 142), moroccan phosphate rock (BCR 032), phosphate rock (Florida, NIST SRM 120c), phosphate rock, (Western, NIST SRM 694), trace elements in multi-nutrient fertilizer (NIST SRM 695) and Montana I Soil highly elevated trace element concentrations (NIST SRM 2710a), obtaining agreement values between 80 and 119%. Precision was expressed as relative standard deviation (%RSD), being less than 10%, (n=3). The proposed method was applied to 43 urban soil samples collected in the municipality of Aracaju, SE in two depth fractions (22 fractions S (0-20 cm) and 21 fractions F (20-40 cm)). In these samples, the concentrations of 22 inorganic constituents (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V and Zn). According to the soil quality reference values (QRV), only samples 2S and 2F had lower concentrations of inorganic constituents than QRV, and in samples 13F, 15S and 18F, values were found higher than the value of prevention (VP, 2.00 mg kg⁻¹, Sb). The granulometric analysis showed that the chemical elements are distributed among the very fine sand, silt and clay particles. The enrichment factor (EF) indicated that only samples 11S, 12S and 12F showed severe enrichment by anthropic influences for Zn concentrations. The geoaccumulation index (Igeo) characterized sample 11S as moderately polluted and samples 12S and 12F as moderately to heavily polluted. Principal component analysis (PCA) indicated that, in samples from areas where vehicular traffic was more intense, the concentrations of chemical elements were higher. The method proposed for soil samples was also applied to mineral fertilizer samples to determine the same 22 inorganic constituents by ICP OES. The concentrations of chemical elements varied between 0.16 mg kg⁻¹ (Cd) and 427 g kg⁻¹ (P). Fertilizer samples Fert.12, 14, 15, 16 and 18 showed the highest concentrations in most of the chemical elements determined. Concentrations above the maximum limit allowed by current Brazilian legislation were found in the samples: Fert.12, Fert.14, Fert.15, Fert.16 and Fert.18 for As, Fert.12, Fert.14 and Fert.15 for Cd and Fert.12 for Cr and Pb. The PCA indicated that the samples with the highest concentrations of chemical elements were of the superphosphated type. Two procedures for preparing the flavouring essence samples were optimized by ultrasound-assisted digestion and by closed digester block through fractional factorial design. The accuracy of the ultrasound-assisted digestion method was evaluated by comparing it with the digestion block method, varying between 90% (Mn) and 117% (Fe). The accuracy of the two methods was also evaluated through the analyte addition and recovery test, ranging from 84% (Al) to 104% (Ca) for ultrasound-assisted digestion, and for digestion in a closed digester block, ranging from 80% (Mg) and 119% (Sr). Precision for both sample preparation methods was expressed as a relative standard deviation, being less than 10%, (n=3). The methodology using ultrasound-assisted digestion was applied to samples of flavouring essence, energy drink, powdered gelatin and powdered soft drink, for determination of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V and Zn by ICP OES. Sodium (158 mg L⁻¹) and S (594 mg L⁻¹) showed the highest mean concentrations in the flavouring

essence samples. The presence of Al was found only in samples of energy drink A (2.52 mg L^{-1}) and powdered soft drink ($7.50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). The energy drink sample A was the only sample that showed a concentration of Ba ($0.119 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Only the powdered soft drink sample showed concentration of Ti ($25.8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) and Zn ($202 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). This work presented different strategies for the preparation of samples in different types of matrices, achieving through optimizations, reduction of reagents and reduction of chemical residues, with good accuracy and precision of the results.

Keywords: Urban Soil; Mineral fertilizers; Food Additives; Inorganic Constituents; Sample Preparation; Chemometric Tools; Soil Pollution Indices; ICP OES.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos químicos estão presentes naturalmente no meio ambiente e nos alimentos. No meio ambiente, o solo é um tipo de ecossistema onde há variedade e diferentes níveis de concentração relacionados a cada região no mundo, e nos alimentos estes constituintes inorgânicos são as principais fontes de nutrientes minerais para a saúde humana. Muitos destes elementos químicos são importantes nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento de plantas, seres humanos e dos animais. Entretanto, diversos deles são potencialmente tóxicos e contaminantes que podem estar presentes nos solos e alimentos, através de fontes naturais ou antrópicas ([ADIMALLA, 2020^a](#); [MULLAPUDI et al., 2019](#)).

No solo, as principais fontes de contaminação são provenientes das emissões veiculares, atividades comerciais, industriais e agrícolas. Com o aumento da urbanização, as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos dos solos em áreas urbanas pode ser ainda mais pronunciada, devido as diversas atividades humanas ([WU et al., 2022](#); [ADIMALLA, 2020a](#)). No caso dos fertilizantes, com a busca pelo aumento do rendimento da produção agrícola, fez com que a sua utilização crescesse pelo mundo ao longo do tempo, aumentando de 11,4 milhões de toneladas (Mt) contendo N; 4,74 Mt. contendo P; 7,15 Mt. contendo K em 1961, comparados com 107,74 Mt. para N; 18,95 para Mt. P e 31,03 Mt. para K em 2019, onde sua composição pode possuir elevados níveis de elementos químicos tóxicos, impactando o solo e a cadeia trófica ([SINGH & SAPKOTA, 2022](#)).

Por outro lado, os aditivos alimentares como corantes, conservantes e aromatizantes também podem ser fontes de elementos químicos essenciais e não essenciais nos alimentos ([MORADI et al., 2022](#); [ZHANG et al., 2020b](#)). Um tipo de aditivo muito utilizado nos produtos alimentícios são as essências, sendo um ingrediente usado com o objetivo de tornar mais atrativo os alimentos, melhorando o sabor e a cor, devido as suas propriedades odoríferas e sápidas ([ANVISA, 2007](#)).

A determinação de constituintes inorgânicos em solos urbanos e alimentos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), tem sido relatada na literatura, como uma técnica instrumental analítica adequada para avaliar a qualidade dos solos ([PENTEADO et al., 2022](#); [CICHELLA et al., 2020](#)), e o controle de qualidade e segurança alimentar ([SANTOS et al., 2021](#); [MULLAPUDI et al., 2019](#)),

devido a vantagem em fazer determinações multielementares simultâneas, limites de quantificação adequados, alta frequência analítica, análises químicas de diferentes matrizes, e outros. Entretanto, essa técnica convencionalmente requer que toda a amostra esteja na forma de solução para ser introduzida no instrumento, sendo necessária uma etapa de preparação da amostra, para que ela seja totalmente mineralizada e seja introduzida no sistema de nebulização do ICP OES, sem que haja interferências ou outros problemas, como entupimentos, nas análises (FARIÑAS et al., 2016).

A preparação da amostra tem sido feita geralmente utilizando ácidos minerais ou mistura de ácidos minerais e reagentes auxiliares, empregando calor ou ondas ultrassônicas, como fontes de energia para quebrar as ligações químicas dos compostos químicos presentes nas amostras. No entanto, a composição química do solo e de alimentos são matrizes complexas que podem afetar a eficiência do processo de preparo, devido as diversas variáveis do sistema, como quantidade de amostra utilizada, concentração dos reagentes, tempo de digestão ou extração e a temperatura. Portanto, o preparo da amostra pode ser a etapa mais importante (crítica), pois pode ocasionar em um processo incompleto na mineralização da amostra, causando problemas como interferências e entupimentos no sistema de introdução de amostra do equipamento, comprometendo a qualidade dos resultados (KRUG, 2019). Diante disso, a otimização do preparo de amostras se faz necessária para obter as melhores condições experimentais, indicando quais variáveis irão influenciar significativamente no processo de digestão ou extração dos analitos.

No entanto, o uso de planejamento de experimentos é considerada uma boa estratégia para obtenção de condições experimentais ótimas, alcançando uma maior eficiência na determinação dos constituintes inorgânicos nas diferentes amostras. As técnicas de planejamento de experimentos, mostram informações sobre as variáveis do sistema e suas interações que influenciam no desempenho do processo, reduzindo o número de experimentos. Além disso, a otimização do preparo de amostras ajuda na redução do consumo de reagentes e materiais, diminuindo a geração de resíduos químicos (BEZERRA et al., 2019; FERREIRA, 2015).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinar constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano, fertilizantes, essência alimentícia e outros alimentos, empregando a detecção por

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Além disso, as concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras serão avaliadas para obter informações da composição, características, possíveis fontes de contaminação, índices de poluição ambiental, impactos ao meio ambiente e na saúde humana e valores guias fornecidos pelas legislações vigentes.

Este trabalho de Tese de Doutorado está dividido em quatro tópicos principais. O primeiro tópico descreve uma ampla revisão de referências sobre os temas, como preparo de amostras, técnicas espectroanalíticas e valores guias, ou seja, a fundamentação teórica. O segundo tópico descreve a otimização de um método analítico, utilizando ácidos diluídos e bloco digestor com sistema fechado para extração de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano coletado na cidade de Aracaju (Sergipe, Brasil) e avaliação dos índices de poluição e valores guias de qualidade do solo. O terceiro tópico descreve a avaliação de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes. O quarto tópico descreve o desenvolvimento e comparação de dois métodos analíticos para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia e outros alimentos. Por fim, as considerações finais do trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Solos: funções, características e composição

O solo é um sistema complexo composto principalmente da interação de organismos vivos e a sua matriz física, sendo constituído de quatro componentes principais como o ar (fase gasosa), a água (fase líquida), os minerais e a matéria orgânica (fase sólida). Esses componentes químicos também podem variar de um lugar para o outro da Terra, apresentando características peculiares de cada região (GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009; BRADY & WEIL, 2013).

A formação do solo acontece através do intemperismo por meio da fragmentação e decomposição da rocha e da deposição de materiais geológicos. O processo de formação do solo acontece ao longo de milhares de anos onde um solo jovem pode ter aproximadamente 10 mil anos, enquanto, um solo antigo pode ter cerca de 100 mil anos ou mais de idade. Seriam necessários cerca de 400 anos para ser formado um centímetro de solo. Isso acontece de forma lenta através das interações do ambiente por meio de ações dos ventos, das chuvas, das variações de temperatura e dos organismos que atuam no ambiente onde ele vai ser compactado. Desta forma, pode-se resumir em cinco fatores principais que controlam a formação dos solos, como o material de origem, o clima, a biota, o relevo e o tempo, como mostrado na Figura 1 (BRADY & WEIL, 2013; EMBRAPA, 2020b; GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009).

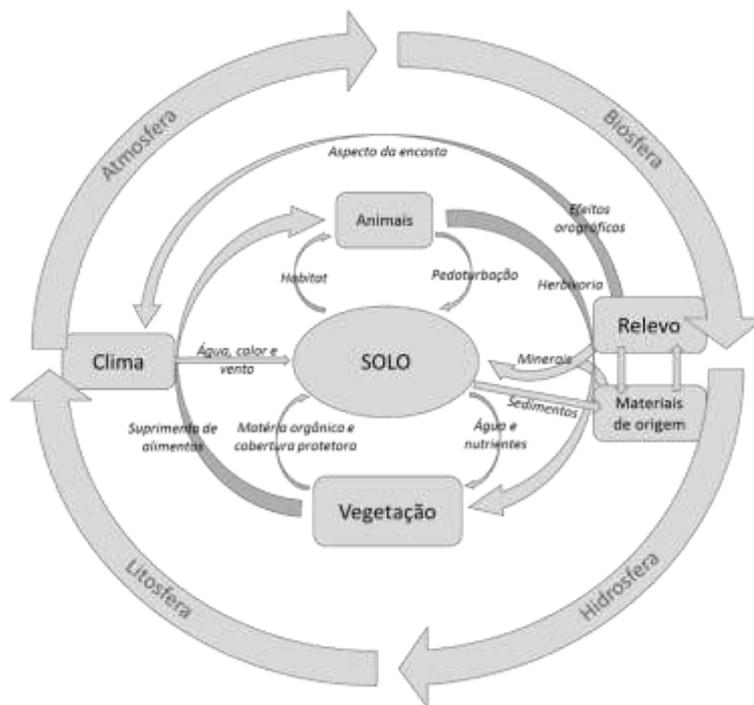


Figura 1. Resumo das complexas interações do solo.

(Adaptado de: [BRADY & WEIL, 2013](#)).

Também denominado de pedosfera, o solo tem papel importante de interface entre os ambientes da litosfera (as rochas), atmosfera (o ar), hidrosfera (a água) e a biosfera (os seres vivos). As interações entre esses componentes são ecologicamente complexas, porém, podem ser produtivas, tendo o solo como principal função de substrato para a vida dos ecossistemas terrestres, principalmente no crescimento e disseminação das plantas, que, através de suas raízes, absorvem os nutrientes e água presentes no solo.

O solo armazena água no estado líquido, elementos químicos e gás oxigênio, além de remover e liberar grandes quantidades de gases atmosféricos, influenciando de forma importante no balanço global de metano e dióxido de carbono, por exemplo. Também serve de superfície nos diversos processos do meio ambiente, como canalizar as águas das chuvas para os rios, ação de proteção da qualidade das águas subterrâneas, superfície para o processo de milhares de reações bioquímicas, produção de diversos micro habitats para os micro-organismos, compartimento de minerais (compostos inorgânicos) e matéria orgânica, proveniente de grande variedade de compostos orgânicos, oriundas de organismos vivos, restos de plantas, animais e micro-organismos decompostos. Além disso, o solo é uma das matérias primas mais usadas em obras de edificações e construção

de estradas, desde muito tempo na história da humanidade (BRADY & WEIL, 2013; REECE *et al.*, 2015).

As propriedades físicas dos solos como textura, densidade, estrutura, porosidade, permeabilidade, ar, temperatura e fluxo de água são influenciadas pelo tipo de material constituinte e pela granulometria. Essas características são responsáveis na influência dos mecanismos de atenuação e transporte de poluentes no solo através da lixiviação e filtração (CETESB, 2020a; EMBRAPA, 2020b). A porosidade do solo é uma característica importante na capacidade de retenção da água. Sua estrutura porosa permite que cerca da metade do seu volume, em média, seja composto de poros preenchidos por ar e água, e a outra metade do seu volume sendo composta por resíduos sólidos minerais e orgânicos. Parte da constituição sólida é composta de material mineral em seu maior volume, e somente cerca de 5% do seu volume é constituído de matéria orgânica. No entanto, o solo recebe maior influência nas suas propriedades, principalmente pela parte orgânica que o compõe (BRADY & WEIL, 2013; GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009).

Desta forma, a matéria orgânica pode unir as partículas dos minerais formando estruturas granulares estáveis, sendo responsável por proporcionar uma consistência mais solta e de fácil manejo de solos produtivos. Além disso, a retenção da quantidade de água nos solos é aumentada através da matéria orgânica, favorecendo o crescimento das plantas. Outra influência importante da matéria orgânica nos solos é ser uma fonte de fósforo (P), enxofre (S) e principal fonte natural de nitrogênio para os vegetais. É através da decomposição da matéria orgânica que esses constituintes inorgânicos são liberados na forma de íons solúveis sendo absorvidos pelas raízes das plantas, e os resíduos de plantas e de animais também servem de alimentos para os organismos vivos do solo, abastecendo de carbono e energia, o que favorece as atividades bioquímicas (BRADY & WEIL, 2013).

Os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica decomposta no solo aumenta a disponibilidade de nutrientes minerais essenciais como o cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) para as plantas, e inúmeros benefícios para a qualidade do solo, mas também, aumenta a disponibilidade de possíveis elementos potencialmente tóxicos (contaminantes) presentes no meio, como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), mercúrio (Hg), e outros (GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009).

As propriedades químicas do solo como pH, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica, matéria orgânica e teor de nutrientes são as principais responsáveis pela redução ou aumento da poluição do solo por meio de mecanismos de adsorção, precipitação, oxidação, troca de íons, capacidade de troca de cátions e a neutralização (CETESB, 2020a).

As partículas do solo, na sua maior parte são carregadas negativamente e tem a capacidade de formar ligações com diversos nutrientes essenciais, assim como, formar ligações com íons carregados positivamente como os íons cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), alumínio (Al^{3+}) e hidrogênio (H^+). Esses cátions são aderidos nas partículas do solo e sofrem menos perdas por lixiviação, entretanto, o processo de troca catiônica sofre influência do pH do solo. O aumento da quantidade de matéria orgânica e argila também influencia no aumento da capacidade de troca catiônica no solo (REECE *et al.*, 2015; SHAH & DAVEREY, 2020). Além disso, os nutrientes nitrato (NO_3^-), fosfato (H_2PO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}), íons carregados negativamente não se ligam as partículas do solo e por isso podem ser mais facilmente perdidos por lixiviação, dependendo do tipo de carga da partícula do solo (REECE *et al.*, 2015).

Várias propriedades físico-químicas como o pH, matéria orgânica e textura do solo podem afetar a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos no solo. A mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos é controlada por meio da capacidade de sorção e dessorção da ligação com o solo. Um dos fatores mais importantes é o pH do solo, onde a maior mobilidade dos cátions metálicos ocorrem em um solo com pH baixo (<5,0) e a formação de ligantes organometálicos é diminuída. Já em pH mais alto (>5,0), os cátions metálicos podem ser adsorvidos no solo com mais facilidade, e assim, a sua mobilidade é diminuída, e a formação de ligantes metálicos é aumentada, o inverso acontece com os ânions metálicos. A absorção de espécies metálicas com a matéria orgânica forma complexos fortes com ligantes orgânicos, reduzindo a biodisponibilidade do elemento químico. A textura do solo influencia no nível de contaminação do solo por elementos potencialmente tóxicos. Em partículas de solo com menores granulometrias, tem maior área de superfície de contato e por isso são mais reativas do que em solos com partículas mais grossas, portanto, os contaminantes tendem a ser contidos na fração mais fina do solo (SHAH & DAVEREY, 2020).

No Brasil, existe uma grande variedade de solos, devido a sua extensão territorial ter grande diversidade de características químicas, físicas e morfológicas. Os tipos

argissolos, latossolos e neossolos formam juntos, aproximadamente 70% dos solos encontrados em todo território Brasileiro (EMBRAPA, 2020a).

A cidade de Aracaju, representada na [Figura 2](#), localizada no litoral do Estado de Sergipe, apresenta uma geomorfologia de planície flúvio marinha e planície marinha, relevo dessecado do tipo colina. A [Figura 2](#) mostra os mapas criados através do *software* ArcGIS 10.5. O território (município) é constituído, na maior parte, de solos indiscriminados de mangue, que são solos halomórficos, com alto teor de sais, devido à água do mar, sendo um ambiente de mangue composto por sedimentos pela deposição das águas dos rios com o encontro com o mar, e com detritos orgânicos. Os solos Podzol, conhecidos como espodossolo, que apresenta baixa fertilidade, sendo de moderado a fortemente ácido, são solos cinzentos, escuros ou pretos, podendo apresentar alto teor de alumínio. Os solos de areias quartzosas marinhas são solos arenosos, com baixo teor de matéria orgânica, constituídos principalmente de grãos de quartzo, solos argissolo vermelho amarelo, sendo solos de baixa e média fertilidade, argilosos e constituídos pela mistura de óxidos de ferro hematita e goethita. Por sua vez, o solo Glei pouco húmico, apresentando minerais hidromórficos com alto teor de alumínio (SEAGRI, 2020; ARACAJU, 2020a; EMBRAPA, 2018).

Com a grande urbanização do território municipal, ao longo do tempo, pode ocorrer o aumento da poluição dos solos urbanos por elementos potencialmente tóxicos, de diversas fontes emissoras de poluição. Diante disso, cresce a atenção e a importância do monitoramento da qualidade dos solos em áreas urbanas.

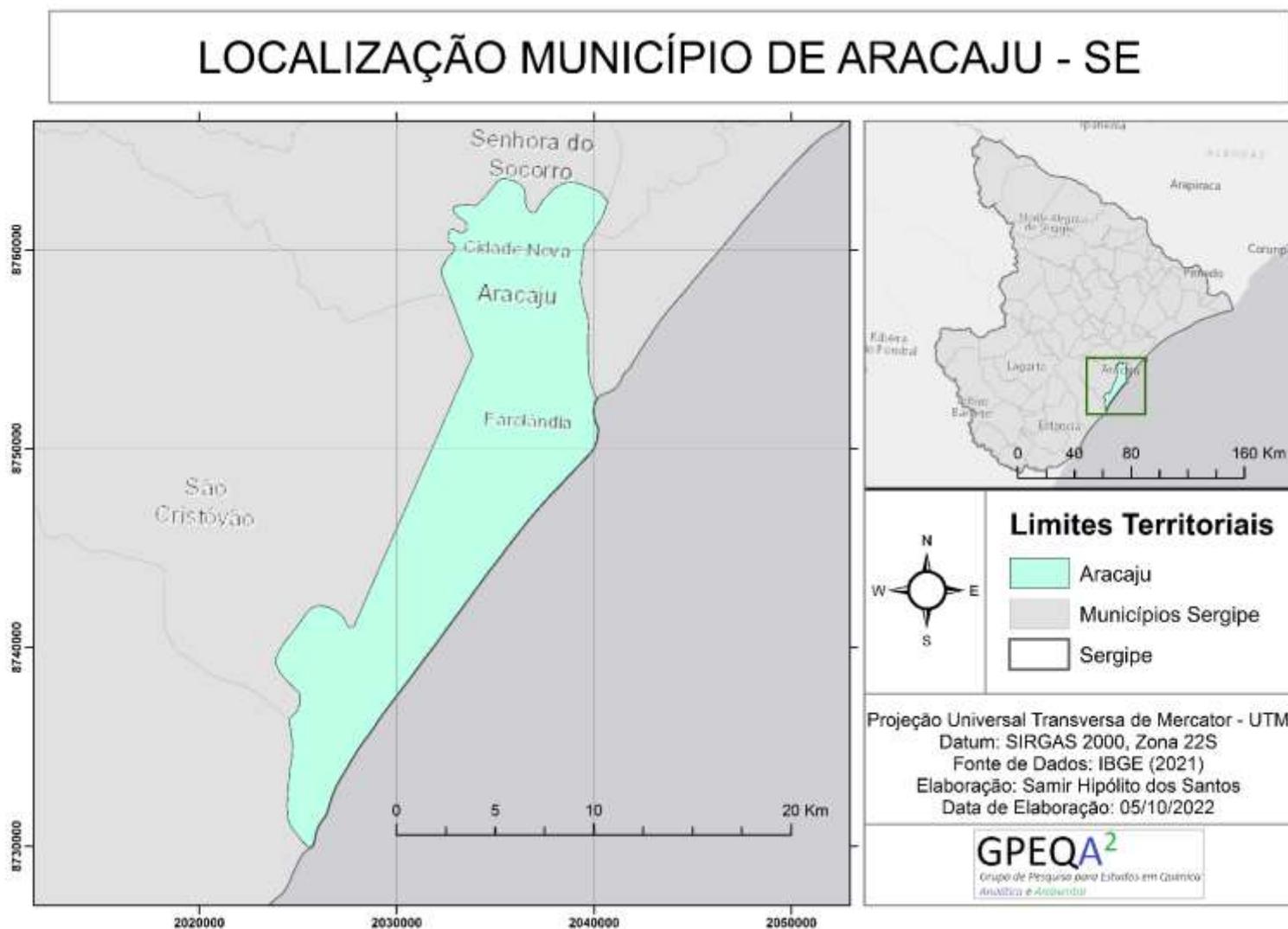


Figura 2. Mapa do município de Aracaju – SE (Autoria própria).

2.1.1. Solos urbanos: fontes e características de contaminação

A determinação das concentrações e avaliação da distribuição espacial de elementos potencialmente tóxicos em solos urbanos são necessárias para entender, determinar e identificar as fontes de poluição e fatores que influenciam na qualidade do solo, podendo ajudar na proteção do ambiente ecológico e diminuir os riscos à saúde humana. O solo, como um componente natural do planeta Terra, é considerado um sistema biogeoquímico complexo e importante, sempre apresentando diversas funções importantes para a humanidade, principalmente na produção de alimentos em geral (MEHR *et al.*, 2017; SAHOO *et al.*, 2020).

No meio ambiente, o solo pode agir como reservatório de contaminantes e também como um controlador do transporte de elementos potencialmente tóxicos para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (MEHR *et al.*, 2017). Devido ao rápido e crescente desenvolvimento da industrialização, urbanização e agricultura ao longo dos anos, a contaminação por elementos potencialmente tóxicos no solo se torna um fator de grande ameaça e preocupação para os ecossistemas e a saúde humana (ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020; MIAO *et al.*, 2020).

A contaminação do solo pode ocorrer devido a processos naturais como o clima, material parental, intemperismo de rochas, erupções vulcânicas, incêndios florestais, mas é intensificada, principalmente, por atividades humanas. Nas últimas décadas, os solos urbanos tem atraído grande atenção dos pesquisadores em todo o mundo, devido a sua contaminação por elementos potencialmente tóxicos, geralmente causadas por fatores antrópicos, com o aumento da rápida urbanização, o desenvolvimento industrial com as descargas de resíduos gasosos, líquidos e sólidos, pelas emissões veiculares causadas pelo aumento do número de transportes nos municípios, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos, combustão de madeira, processamento de produtos eletrônicos e atividades de mineração. Os solos próximos de estradas e rodovias podem ser contaminados por elementos potencialmente tóxicos ao longo do tempo, além disso, esses constituintes inorgânicos podem ser introduzidos no ambiente urbano através dos próprios resíduos gerados, aterros sanitários e resíduos de construções nas cidades (ADIMALLA, 2020a; ADIMALLA, 2020b; YANG, P *et al.*, 2020a; MIAO *et al.*, 2020; ZHUO *et al.*, 2020).

Ao contrário de muitos poluentes no meio ambiente, os metais potencialmente tóxicos são altamente resistentes à degradação pela natureza, onde essa característica acarreta na bioacumulação desses contaminantes no meio ambiente, causando grandes prejuízos e danos à microbiota, fauna, flora e aos seres humanos (MIAO *et al.*, 2020; YANG, Y *et al.*, 2020b). Ao longo do tempo, alguns elementos potencialmente tóxicos vão se acumulando nas raízes das plantas, nos animais, nos corpos d'água e no corpo humano através de diversas cadeias alimentares. A exposição a longo prazo acaba impactando no funcionamento do ecossistema e aumentando os riscos à saúde humana (SAHOO *et al.*, 2020).

Esses elementos químicos podem ser absorvidos pelo corpo humano por meio de três vias principais, por ingestão, inalação e pelo contato dérmico. Com o passar do tempo acabam se acumulando em alguns órgãos em diferentes partes do corpo prejudicando gradativamente a saúde humana, podendo causar efeitos carcinogênicos e não carcinogênicos, mutagênicos, disfunção renal e distúrbios do sistema nervoso central (MIAO *et al.*, 2020; LÜ *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020; KAUR *et al.*, 2020).

Durante a urbanização, os solos urbanos são impactados pela substituição frequente da sua superfície, o que influencia nas características da mistura vertical do solo. O frequente uso do solo com a substituição da vegetação nativa pelas culturas pode aumentar as concentrações dos elementos químicos nos solos urbanos. Os diferentes usos do solo, em áreas públicas como praças, parques, áreas de lazer e comerciais são impactadas pelo tamanho da população e o aumento das atividades humanas que provocam mudanças na concentração dos elementos ao longo do tempo (DA SILVA *et al.*, 2020).

Os parques urbanos têm papel importante no ecossistema das cidades, fazendo parte da sua paisagem, sendo muito utilizados para recreação, principalmente por crianças e pessoas idosas. Os solos dessas áreas urbanas podem ser fontes de elementos potencialmente tóxicos, devido ao tráfego de veículos, que apresentam grandes riscos à saúde principalmente de crianças e idosos através do contato com a pele e por inalação. Cabe ressaltar, que a qualidade dos solos dos parques urbanos tem importante relação com a saúde desses moradores (LIU *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2020).

As atividades urbanas principalmente de demolição, construção civil, metrô e estradas municipais, podem gerar grandes quantidades de poeiras com características dos solos e provocar sua ressuspensão, ocasionando o aumento da concentração de elementos traços potencialmente tóxicos e a poluição do ar. A avaliação do grau de contaminação

por elementos potencialmente tóxicos nos solos urbanos tem sido um grande desafio entre pesquisadores, devido à complexidade das paisagens urbanas na natureza e as diversas fontes de poluição (MEHR *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; YANG, S. *et al.*, 2020).

De acordo com informações disponibilizadas pela Organização das Nações Unidas (ONU), “uma revisão de 2018 sobre as perspectivas mundiais de urbanização” (*World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*), mostra que cerca de 55,3% da população mundial vivem em áreas urbanas. Na América do Sul, uma percentagem de 84,1% da população vive em áreas urbanas. No Brasil, cerca de 86,6% da população vivem em áreas urbanas, tendo um aumento de 50,4% em relação a população de 1950, como pode ser observado na Figura 3. Além disso, o estudo realizado pela ONU mostra que, nesse ritmo, a perspectiva para 2050 da população em áreas urbanas pode chegar a 68,4% no mundo, e uma percentagem de 92,4% no Brasil, restando apenas 7,6% da população em suas áreas rurais (ONU, 2018).

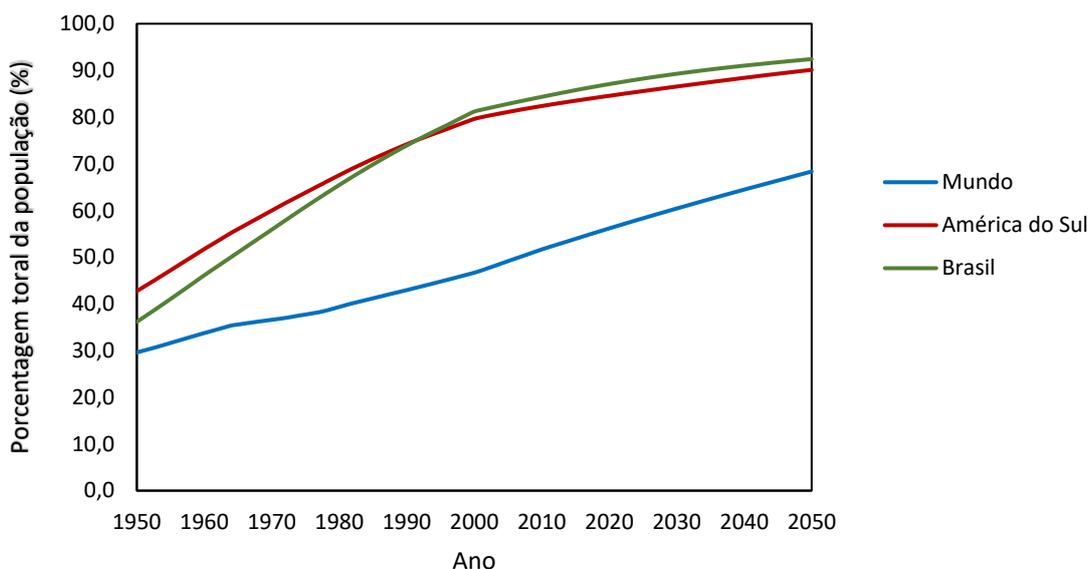


Figura 3. Porcentagem da população em áreas urbanas no Mundo, América do Sul e Brasil.

(Fonte: ONU, 2018).

De acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o município de Aracaju tem uma população estimada de 672.614 habitantes, em uma área territorial de aproximadamente 182,163 km². Sua frota veicular é de aproximadamente 327 mil, um dado alarmante, com a relação de um veículo para praticamente dois

habitantes. No ranking de municípios, com maior frota de veículos no Brasil, o município de Aracaju ocupa a 40ª posição entre um total de 5.570 municípios em todo o Brasil (IBGE, 2020). Sua densidade demográfica está distribuída em 42 bairros, com uma taxa de urbanização de 100% do território municipal de Aracaju (SEPLUG, 2016). Essas informações mostram como as áreas de grande urbanização podem levar ao aumento dos riscos à saúde humana e poluição do meio ambiente, como a contaminação dos solos urbanos por elementos potencialmente tóxicos, logo, podem deteriorar a sua qualidade, mostrando de forma oportuna que estudos da qualidade de solos urbanos são de grande importância para determinar suas características e composição, até mesmo de poluição para discriminar suas prováveis fontes emissoras.

2.1.2. Constituintes inorgânicos no solo

Os elementos traço existem naturalmente no solo, no entanto, o crescimento da industrialização e urbanização resultou no acúmulo desses constituintes inorgânicos nesse tipo de ecossistema. Nos solos, os elementos traço apresentam concentrações abaixo de 100 mg kg⁻¹ e alguns desses elementos químicos, como Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Tl, U, V e Zn podem ser prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde humana e dos animais. A heterogeneidade das rochas mãe, a mineralização do local e os fatores de formação do solo podem influenciar na variação dos níveis naturais de distribuição espacial desses elementos químicos, de forma que cada região apresentará clima, vegetação, topografia e intemperismo característicos (HOODA, 2010; SAHOO *et al.*, 2020). Em quantidades vestigiais no solo, a presença de Mn, Fe, Zn, B, Cu e Mo são considerados nutrientes essenciais para o crescimento das plantas e saúde humana e dos animais, porém, o Fe não é considerado um elemento traço, pois no solo, a sua concentração média é geralmente superior a 100 mg kg⁻¹ (HOODA, 2010).

Os macronutrientes N, K, Ca, Mg, P e S são conhecidos como os nutrientes principais do solo, sendo absorvidos pelas plantas em maiores proporções. Nas plantas e outros vegetais, N, P e S são absorvidos principalmente nas suas respectivas formas de NO₃⁻ ou NH₄⁺, H₂PO₄⁻ ou HPO₄²⁻ e SO₄²⁻. O elemento sódio (Na), em quantidades traço, também tem papel importante, no equilíbrio osmótico e iônico. Já em menores

proporções, os elementos traço como, Co, Mn, B, Zn, Ni e Mo estão presentes nos solos sendo essenciais também para sua nutrição. Esses macros e micronutrientes constituintes dos minerais e da matéria orgânica no solo desempenham diversas funções benéficas para as plantas e outros vegetais, como na regulação do pH, clorofila, síntese de proteínas, ativação de enzimas, aminoácidos, processos de osmose e balanço iônico, fortalecimento das paredes celulares, respiração celular e metabolismo do nitrogênio, impactando diretamente na cadeia alimentar dos animais e seres humanos (GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009; CESAR, 2010).

Se tratando da cadeia alimentar e ecotoxicidade, os elementos potencialmente tóxicos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se e Zn são os mais importantes contaminantes nos solos, sendo frequentemente associados a problemas de risco à saúde (HOODA, 2010; ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020). Mesmo em pequenas quantidades, esses elementos químicos são considerados tóxicos para os seres humanos (SHAH & DAVEREY, 2020).

O arsênio presente nos solos tem como principais fontes de poluição, a queima de combustíveis fósseis, pesticidas, processos geotérmicos, geogênicos/naturais, operações de fundição e tintas (SHAH & DAVEREY, 2020). Além disso, o As pode ser transferido para a cadeia alimentar através da absorção por culturas e pastagens (HOODA, 2010). A exposição ao As pode levar a diversos problemas de saúde como lesões dérmicas, câncer de pele, neuropatia periférica, problemas no sistema respiratório e cardiovascular (WU *et al.*, 2018; ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020).

O cobre em concentrações baixas no solo pode favorecer o crescimento das plantas, fazendo parte de muitos processos fisiológicos como fotossíntese, síntese e crescimento de tecidos (raízes, caules e folhas) por exemplo, porém, em concentrações elevadas no solo causadas pela indústria, pesticidas, fundição e mineração, os seus efeitos podem se tornar tóxicos para as plantas e a transferência para a cadeia alimentar pode colocar em risco a saúde humana (MINKINA *et al.*, 2020). A exposição excessiva ao Cu, pode causar sérios problemas à saúde como câncer de pulmão, problemas no sistema nervoso central e na função hepática e renal (ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020).

O cádmio e o chumbo são dois dos elementos químicos mais presentes no ambiente urbano, sendo grandes fontes de contaminação do solo em proximidades de estradas, rodovias e o aumento de tráfegos veiculares (KAUR *et al.*, 2020). O Pb é um elemento não essencial ao corpo humano, e mesmo em baixas concentrações pode ser prejudicial ao sistema enzimático da produção de sangue e a ingestão excessiva desse

metal pode levar à inibição enzimática e danos aos sistemas nervoso, esquelético, circulatório, endócrino e imunológico (LÜ *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2018). O Pb tem como fontes de poluição as baterias, uso de combustíveis fósseis, tintas, lixo eletrônico, entre outras (SHAH & DAVEREY, 2020).

Uma das maiores preocupações com o cádmio nos solos é sua facilidade de ser absorvido em altas concentrações pelas plantas comestíveis. Em solos contaminados com Cd, há uma grande preocupação, pois afeta a cadeia alimentar (ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020). A exposição crônica ao Cd pode aumentar os riscos de câncer de pulmão, disfunção renal e fratura óssea no corpo humano (LIU *et al.*, 2018). O alto teor de óxidos de Fe e Mn nos solos é uma característica importante por apresentar grande afinidade de formar ligações com Cd e Pb. Estes metais são adsorvidos nesses óxidos com facilidade, principalmente o Pb com o óxido de Mn, indicando ser um ótimo adsorvente de Pb. Em baixos valores de pH, a adsorção de ambos os elementos químicos é inibida, e em valores de pH alto, ocorre a imobilização desses elementos nos solos (ZHOU, SHERPA & MCBRIDE, 2020).

O cromo é um elemento tóxico, oriundo da atividade industrial, principalmente usado no revestimento de superfícies para proteção de corrosões e estresse do material, curtume de couro, corantes, pesticidas e fabricação de sais de cromo, (TAN *et al.*, 2020; WANG, Y. L. *et al.*, 2020; SHAH & DAVEREY, 2020). A ingestão de altas concentrações de Cr⁶⁺ pode causar distúrbios gastrointestinais, câncer, mutações, danos ao ácido desoxirribonucleico (DNA), podendo levar o indivíduo à morte, e no solo, pode gerar o desequilíbrio microbiológico (ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020).

Junto com o arsênio, o antimônio é listado pela União Europeia (UE - *European Union*) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – *United State Environmental Protection Agency*) como um poluente prioritário devido à sua toxicidade e potencial carcinogenicidade (FAN *et al.*, 2020).

A toxicidade das espécies de Sb causa preocupação devido aos grandes riscos à saúde humana e contaminação dos ecossistemas, onde espécies inorgânicas (Sb³⁺ e Sb⁵⁺), principalmente Sb³⁺, é a mais tóxica. Solos contaminados por Sb estão relacionados principalmente com a fundição, combustão de carvão, fertilizantes fosfatados utilizados em solos de regiões agrícolas, incineração de resíduos, onde a deposição de poeira e a deposição úmida (material particulado atmosférico dissolvido na chuva) são as prováveis formas de contaminação por esse elemento químico. As concentrações de Sb nos solos estão correlacionadas com as partículas atmosféricas e o tráfego de veículos, estando

presente na fabricação das partes dos veículos como pneus, pastilhas de freios e ligas para rolamento de motores (HOODA, 2010; SILVA JUNIOR *et al.*, 2017). O metaloide Sb é considerado um elemento potencialmente tóxico para a saúde humana, podendo causar a inibição das atividades enzimáticas e devido à longa exposição e ingestão, pode causar sintomas gastrointestinais, distúrbios do sistema nervoso e cardiovascular ou, até mesmo, a morte (TENG *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2020).

O zinco é um microelemento essencial, que, em pequenas concentrações, se torna indispensável em vários processos fisiológicos e metabólicos em humanos, animais e plantas. Com a industrialização e agricultura, a concentração do Zn nos solos aumentou, sendo um dos principais causadores de poluição do solo, através dos processos de galvanização, queima de combustíveis, processos industriais, corantes, tintas e mineração metalífera. Na saúde humana, a presença de doses elevadas de Zn pode causar depressão, letargia, aumento da sede e distúrbios no sistema endócrino. Nos solos, altas concentrações de Zn podem causar a fitotoxicidade, a inibição da atividade microbiana e problemas no crescimento das plantas (SHAH & DAVEREY, 2020; GRASSI *et al.*, 2020; HE, C. *et al.*, 2020).

O níquel é um elemento potencialmente tóxico, que pode causar a poluição gradual dos solos e águas, por meio de processos naturais como erupções vulcânicas e intemperismo das rochas e por atividades antrópicas causadas pela produção de ligas metálicas, indústrias de baterias de Ni, mineração e fundição de Ni, indústrias de pesticidas, fertilizantes e galvanoplastia. Elevadas concentrações de Ni nos solos podem influenciar negativamente na fertilidade do solo, causando alterações nas enzimas e provocando distúrbios na comunidade microbiana, colocando em risco a qualidade do solo e alimentos produzidos. Elevadas concentrações de íons Ni^{2+} no solo modificam a maioria dos processos metabólicos e celulares, provocando formações de espécies reativas de oxigênio nas células vegetais, causado por interferências nos processos oxidativos. Os processos naturais antioxidantes nas células vegetais são inibidos com excesso de níveis de Ni. Além disso, este metal pode causar sérios prejuízos na saúde humana como dermatite alérgica, fibrose pulmonar, asma crônica, danos cardiovasculares e doença renal (SHAH & DAVEREY, 2020; ALI *et al.*, 2020; TURAN, 2019).

Outro micronutriente importante é o manganês, que quando encontrado na natureza e nos alimentos em níveis mínimos, é necessário para o crescimento de plantas, animais e humanos, crucial na função do sistema nervoso, crescimento ósseo, manutenção

da função enzimática, além de ter papel importante no metabolismo de lipídios e carboidratos (ZAMAN *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2020).

Entretanto, o excesso de manganês, seja em sua forma livre ou compostos de manganês no meio ambiente, pode causar sérios problemas de intoxicação crônica como disfunção dos processos fisiológicos e bioquímicos essenciais, dor de cabeça, sonolência, lesões nos rins, pulmão, fígado, sistema nervoso central, cardiovascular e respiratório (ZAMAN *et al.*, 2020; SHAH & DAVEREY, 2020).

Os problemas de quantidade excessiva e poluição do solo por manganês estão relacionadas com as atividades humanas, tais como: atividades industriais, uso de fertilizantes, descargas municipais de águas residuais e produção de aço (SHAH & DAVEREY, 2020). Além disso, o manganês é o elemento traço mais abundante, presente no solo na forma de silicato, óxido de manganês, manganês permutável, manganês orgânico e intimamente associado ao ferro, participando de processos naturais de oxirredução com nitrogênio, oxigênio, enxofre e ferro, resultando na formação de óxidos e hidróxidos com variáveis estabilidades (BORAH *et al.*, 2020; ZAMAN *et al.*, 2020).

Diversos estudos por todo o mundo têm avaliado a qualidade de diversos tipos de solos, e entre eles, os solos de áreas urbanas tem se tornado motivo de grande preocupação, devido a contaminação por elementos potencialmente tóxicos provenientes de fontes antrópicas. Nessas áreas, intensas atividades causadoras de poluição do solo estão em constante emissão de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente, principalmente pela queima de combustíveis fósseis, resíduos industriais, resíduos urbanos e pelo intenso tráfego de veículos. Nessas regiões geralmente os solos naturais são gradualmente substituídos ao longo do tempo pelas culturas. Além disso, os solos urbanos estão em constante uso em áreas públicas e comerciais, onde o impacto por elementos potencialmente tóxicos são proporcionais ao tamanho da cidade. Ao longo do tempo, o acúmulo de elementos tóxicos acarreta na contaminação do ambiente, aumentando os riscos à saúde dos seres humanos e animais (DA SILVA *et al.*, 2020; ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020; YANG, P *et al.*, 2020a).

Através do estudo de Da Silva *et al.* (2020), que realizaram um estudo amplo com 214 amostras solos urbanos em seis cidades da Flórida, EUA, para quantificar as concentrações de As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Se e Zn, utilizando ICP-MS. A maioria dos elementos químicos apresentou concentrações de *background* do solo. No entanto, as concentrações de As e Pb excederam os seus níveis limites em áreas residenciais, mostrando uma possível influência de atividades humanas principalmente o tráfego de

veículos. As concentrações de As apresentaram valores acima do limite permitido (2,1 mg kg⁻¹), em algumas amostras em todas as cidades, e o Pb entre 165 e 466 mg kg⁻¹ em cinco cidades. Além disso, a concentração de Ba (52,7 - 346 mg kg⁻¹) e de Cr (24,0 - 289 mg kg⁻¹) excederam os limites máximos permitidos em algumas amostras.

No estudo de [Liu et al. \(2020\)](#), em Pequim na China, as concentrações de Cr, Ni, Cu, Pb, Hg, Zn, Cd e As em solos de 121 parques para recreação em áreas urbanas foram determinados por ICP-MS. Cromo e Ni apresentaram as menores concentrações, sendo derivados principalmente de materiais parentais do solo. Arsênio, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn apresentaram elevadas concentrações, sendo fortemente relacionados a influências de atividades humanas, industriais, agrícola e de tráfego. Além disso, a distribuição espacial de Hg e Pb mostrou que as áreas com altas concentrações desses elementos tóxicos estavam localizadas no centro da cidade.

Outro estudo recente, desenvolvido por [Cicchella et al. \(2020\)](#), investigou a contaminação dos solos urbanos em Salerno, na Itália. O estudo mostrou que poluentes foram encontrados em áreas altamente povoadas, ao longo das estradas de alto tráfego e em locais industriais. No total, foram analisadas 151 amostras superficiais na determinação de 42 elementos químicos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn) por ICP OES e ICP-MS. Este estudo revelou que as concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S e Ti apresentaram uma distribuição natural, sem influência de qualquer atividade humana. Os elementos traços e ultra traços como o B, Bi, Ga, La, Sc, Se, Sr, Te, Th, Tl, U e W também apresentaram concentrações de níveis de *background* do solo da região. Entretanto, as concentrações de Ag, As, Au, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Tl, V e Zn apresentaram valores anormais, sendo relacionados pela provável influência de atividades humanas. Foi relatado ainda, que esses elementos foram localizados quase exclusivamente em todas as áreas altamente habitadas e onde o fluxo de veículos foi elevado, como no centro da cidade e em áreas industriais. A poluição por Pd e Pt chamou atenção pelas elevadas concentrações desses metais, onde os conversores catalíticos no motor dos veículos podem ser a provável fonte desses poluentes.

Em Belo Horizonte, Brasil, [Dala-Paula et al. \(2018\)](#) realizaram um estudo para avaliar os níveis de Cd, Cu e Pb em solos de agricultura de alfaces em áreas urbanas. Foram usadas as técnicas de GF AAS para análise dos solos e ICP-MS para análise dos alfaces cultivados nesses solos. As análises químicas mostraram que o Cu apresentou

maior concentração média do que os demais elementos, nos solos e nas alfaces com valores de $27,9 \pm 13,9$ e $0,608 \pm 0,157 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, seguido do Pb com $19,4 \pm 7,7$ e $0,037 \pm 0,039 \text{ mg kg}^{-1}$ e Cd com $0,16 \pm 0,03$ e $0,009 \pm 0,005 \text{ mg kg}^{-1}$. Embora o Cd ter apresentado maior correlação na alface e no solo, os níveis na alface estavam abaixo dos valores máximos permitidos. Os maiores níveis de Pb e Cd foram encontrados em amostras de solo localizadas no centro de uma área industrial, onde o tráfego de veículos era intenso. O estudo mostrou que a localização do cultivo pode aumentar os riscos de contaminação de culturas de alface.

Turner e Lewis (2018) desenvolveram um estudo para avaliar os solos em áreas residenciais no sudoeste da Inglaterra, impactadas por Ba, Cr, Pb e Zn por fragmentos de tintas. As amostras foram analisadas, empregando a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e foram coletadas próximas de locais onde as estruturas como grades, parapeitos de pontes, pinturas de estradas e solos de beira de estradas recebem maiores distúrbios causados por pedestres. Desta forma, foi revelado que os solos estavam contaminados por Pb em diferentes graus com uma concentração máxima de 27 g kg^{-1} , estando relacionados provavelmente por resíduos de tintas nos solos. Assim como o Pb, as concentrações de Ba (1580 mg kg^{-1}) e Zn (4610 mg kg^{-1}) também foram atribuídas aos resquícios de tinta, enquanto que a contaminação por Cr não foi claramente relacionada a esse fator.

A qualidade em diferentes tipos de solos foi avaliada na Cidade de Dhaka, Bangladesh, por Islam *et al.* (2020). O estudo revelou que os elementos tóxicos, Cr, Ni, Cu, As, Cd e Pb em diversos tipos de solos em áreas urbanas como, posto de gasolina, parques, playgrounds, oficinas de metal, locais de queima, locais de deposição de resíduos domésticos, eletrônicos, curtume e resíduos de construção, apresentaram contaminação pelos elementos traços, mostrando que os diferentes áreas urbanas apresentaram grau de contaminação muito alto devido as atividades humanas.

As atividades humanas no ambiente urbano vêm influenciando, ao longo do tempo, na qualidade dos solos e como mostra a Tabela 1, vários estudos vêm sendo relatados mostrando a importância de avaliar as concentrações de elementos potencialmente tóxicos desse tipo de ambiente, que podem colocar em risco a saúde humana e dos ecossistemas.

Tabela 1. Trabalhos recentes sobre avaliação de elementos inorgânicos em solos.

Técnica instrumental	Analitos	Tipo de Solo	País	Referências
GF AAS	Cu, Zn, Pb, Cr e Cd	Agrícola e Residencial	Irã	Mirzaei <i>et al.</i> , 2020
XRF	As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn	Agrícola	China	Deng <i>et al.</i> , 2020a
ICP-MS	As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Se e Zn	Urbano	EUA	Da Silva <i>et al.</i> , 2020
ICP OES	As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn e Mn	Mineração	Brasil	Davila <i>et al.</i> , 2020
ICP-MS	Cr, Ni, Cu, As, Cd e Pb	Urbano	Bangladesh	ISLAM <i>et al.</i> , 2020
ICP-MS	Cr, Cu, Zn, As, Cd, Ni e Pb	Urbano e agrícola	China	Wu <i>et al.</i> , 2018
ICP OES	Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn	Agricultura e extração mineral	Brasil	Fernandes <i>et al.</i> , 2018
ICP OES	As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn	Urbano	Chile	Tume <i>et al.</i> , 2018
ICP-MS	Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Pb	Parques infantis	China	Jin <i>et al.</i> , 2019
GF AAS ICP-MS	Cd, Cu e Pb	Agricultura urbana	Brasil	Dala-Paula <i>et al.</i> , 2018
ICP-MS	As, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg e Mn	Natural e Industrial	China	Liu <i>et al.</i> , 2018
AFS	Hg			
ICP-MS	Cr, Ni, Cu, Pb, Hg, Zn, Cd e As	Parques urbanos	China	Liu <i>et al.</i> , 2020
ICP OES ICP-MS	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn	Urbano	Itália	Cicchella <i>et al.</i> , 2020

ICP-MS	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd e Co	Playgrounds públicos	Polônia	Rózański <i>et al.</i> , 2018
XRF	Ba, Cr, Pb e Zn	Residencial	Inglaterra	Turner e Lewis, 2018
ICP-MS	Zn, Cu, Mn, As, Pb, Cd, Cr, Ni e Co	Parques e escolas	China	Han <i>et al.</i> , 2020

Como mostra na [Tabela 1](#), alguns estudos mais recentes, publicados entre os anos de 2018 e 2020, foram realizados em países como Brasil, EUA, Chile, China, Irã, Inglaterra, Polônia, Itália e Bangladesh. Também é possível notar que a China se destaca como o país que mais realiza estudos na determinação de constituintes inorgânicos e potencialmente tóxicos em solos urbanos, utilizando técnicas espectroanalíticas. Entre as técnicas espectroanalíticas de GF AAS, XRF, AFS, ICP OES e ICP-MS, relatadas na literatura, a técnica de ICP-MS vem sendo a mais empregada na determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos urbanos, onde uma ampla gama de elementos químicos pode ser determinada simultaneamente, sendo importante em análises de rotina.

A determinação elementos traços e potencialmente tóxicos tem sido importante para avaliar a quantidade desses elementos químicos nos solos urbanos e os seus índices de poluição para compreender os seus impactos nos ecossistemas e na saúde humana. Diante disso, é necessário a investigação dos valores de referência para qualidade dos solos dos centros urbanos, inclusive de cidades nos quais esses valores não foram estabelecidos, como exemplo em Aracaju, Sergipe.

2.1.3. Textura do solo ou análise granulométrica

As propriedades físicas do solo são importantes características que causam grandes influências no funcionamento desse ecossistema, sendo que o aumento e ocorrência de elementos inorgânicos nutrientes ou poluentes no solo está fortemente relacionado com a textura do solo. A textura do solo é descrita como o tamanho de suas partículas e como suas proporções relativas de diferentes dimensões estão distribuídas, compondo o solo (BRADY & WEIL, 2013; GUREVITCH, SCHEINER & FOX, 2009; ABNT, 1995). Dependendo do tamanho de suas partículas, o solo pode ser classificado como areia, silte ou argila, onde a textura do solo pode variar de areia grossa ($0,60 < \varnothing \leq 2,0$ mm de diâmetro) a argila ($\varnothing < 0,002$ mm de diâmetro). A [Tabela 2](#) mostra a classificação granulométrica do solo de acordo com norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) nº 6502/1995 (ABNT, 1995).

Tabela 2. Classificação granulométrica do solo

Classificação	Dimensões dos grãos (\emptyset , mm)
Pedregulho fino	$2,0 < \emptyset \leq 6,0$
Areia grossa	$0,60 < \emptyset \leq 2,0$
Areia média	$0,20 < \emptyset \leq 0,60$
Areia fina	$0,06 < \emptyset \leq 0,20$
Areia muito fina	$0,06 < \emptyset \leq 0,10$
Silte	$0,002 < \emptyset \leq 0,06$
Argila	$\emptyset < 0,002$

Adaptado de ABNT NBR 6502/1995 (ABNT, 1995).

Em solos com tamanhos de partículas menores, a superfície de contato é maior fazendo com que aumente a adsorção e retenção dos elementos químicos, nutrientes ou poluentes no solo. Desta forma, nesses solos com porcentagem maior de areia, geralmente a mobilidade e biodisponibilidade são maiores desses elementos químicos, ou seja, a lixiviação de poluentes e nutrientes é alta, diminuindo a capacidade de armazenamento desses constituintes. Em solos com porcentagem maior de silte e argila, a mobilidade e biodisponibilidade serão menores, devido ao tamanho das partículas serem menores do que em solos mais arenosos, ocasionando na alta capacidade de armazenamento e menor perda por lixiviação dos constituintes inorgânicos. Além disso, as partículas de argila contêm maior quantidade de matéria orgânica, devido à tendência de se agruparem, formando agregados porosos e maior quantidade de cargas negativas do que em partículas de areia e silte, atuando como ânions no solo, onde irá atrair os íons positivamente carregados (cátions), ou seja, a maioria dos constituintes inorgânicos presentes nos solos, onde os íons positivamente mais abundante são, H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ . (REECE *et al.*, 2015; BRADY & WEIL, 2013).

Dessa forma, como nas partículas de argila, a quantidade de cargas negativas é maior, então, a quantidade de sítios de ligação com cátions nas partículas do solo aumenta a capacidade de troca catiônica, ou seja, quanto mais argila e matéria orgânica no solo, maior será a capacidade de troca catiônica e, com isso, uma menor mobilidade dos elementos químicos no solo (REECE *et al.*, 2015).

2.1.4. Avaliação dos índices de poluição em solos urbanos

Com o impacto das atividades antrópicas da urbanização e industrialização, é raro um solo não ser contaminado. No entanto, o valor de *background* (*concentração natural*) do elemento químico é fundamental para saber e entender se um solo está contaminado, mostrando o intervalo natural de sua concentração na superfície terrestre, sendo usado para diferenciar os valores naturais de concentração dos elementos químicos no solo, de valores enriquecidos pelas atividades antrópicas, considerando as variáveis temporal e espacial do solo (WANG, F. *et al.*, 2020). Nem sempre um solo contaminado ocorre devido a fatores antrópicos, mas pode acontecer do solo conter valores elevados dos elementos químicos por fatores naturais da própria região. A variação espacial de elementos potencialmente tóxicos é afetada pelos diversos fatores como os processos de formação e a enorme heterogeneidade do solo e as intensas atividades humanas (WU *et al.*, 2020; He *et al.*, 2020).

A variabilidade dos elementos tóxicos e seu efeito acumulativo no solo também podem ser associados a fatores intrínsecos como, o pH e a matéria orgânica, que controlam a mobilidade e sua biodisponibilidade (WU *et al.*, 2020). A distribuição espacial dos elementos potencialmente tóxicos no solo é importante para compreender e avaliar as fontes de poluição e qualidade do solo, podendo ser usada para prevenir contaminações futuras, reduzindo os impactos no meio ambiente e na saúde humana. O grau de poluição e contribuição antrópica de elementos químicos no solo têm sido avaliados através do índice de geoacumulação (Igeo) e do fator de enriquecimento (FE), em diversos estudos, como índices de qualidade do solo (LIU *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2018; WILLIAMS & ANTOINE, 2020; DA SILVA *et al.*, 2020; WANG, Z. *et al.*, 2020).

O índice de geoacumulação (Igeo) tem sido amplamente utilizado desde a publicação por Muller (1969), para avaliar os níveis de contaminação de um elemento químico individual no solo e em sedimentos, sendo baseado na relação entre a concentração do elemento medido e a sua concentração natural como referência ou de *background* geoquímico (WILLIAMS & ANTOINE, 2020; ACKAH, 2019; MULLER, 1969; ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020; WANG, Z. *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2018), calculado através da equação 1 (Eq. 1):

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

em que, C_n é a concentração total do elemento químico determinada no solo; e B_n é a concentração de *background* ou de referência geoquímico. O valor de 1,5 é o coeficiente de variação do valor de *background*, utilizado para atenuar as possíveis variações litogênicas do *background* local, causadas pelas diferenças na rocha original do solo.

Os valores de índice de geoacumulação (Igeo) são divididos em sete classes, apresentando os níveis de intervalo de qualidade do solo ou sedimento, como mostrado na [Tabela 3](#).

Tabela 3. Classificação do índice de geoacumulação (Igeo).

Igeo	Intensidade de poluição
< 0	Não poluído
$0 < I_{geo} \leq 1$	Não poluído a moderadamente poluído
$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderadamente poluído
$2 < I_{geo} \leq 3$	Moderadamente a fortemente poluído
$3 < I_{geo} \leq 4$	Fortemente poluído
$4 < I_{geo} \leq 5$	Fortemente a exageradamente poluído
$I_{geo} > 5$	Exageradamente poluído

(Adaptado de: [KIM et al., 2018](#)).

Outro parâmetro importante para avaliação da poluição do solo muito utilizado é o fator de enriquecimento (FE), que é empregado para identificar e avaliar as fontes de poluição de elementos tóxicos no solo, assim como, o grau de impacto das atividades antrópicas e naturais. O valor do FE é calculado através da relação das concentrações dos elementos químicos de uma amostra, em relação a um elemento de referência com seus valores da crosta terrestre de *background* ([WILLIAMS & ANTOINE, 2020](#); [ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020](#); [BERN, WALTON-DAY & NAFTZ, 2019](#)), como mostra a equação 2 (Eq. 2):

$$FE = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{ref}}\right)Amostra}{\left(\frac{B_x}{B_{ref}}\right)Background} \quad \text{Eq. 2}$$

em que, o valor de FE é o fator de enriquecimento do elemento químico, C_x é a concentração do elemento determinado; C_{ref} é a concentração do elemento de referência utilizado; B_x é a concentração de *background* do elemento químico na crosta terrestre e B_{ref} é a concentração do *background* de referência.

Alumínio, Fe, Sc, Ti e Zr são os principais elementos químicos utilizados como referência relatados na literatura, por apresentarem maior estabilidade, por causa de sua imobilidade vertical e estabilidade química (não degradável), mudando pouco no solo, sendo estáveis durante o tempo e a formação dos solos (THIOMBANE *et al.*, 2019; WILLIAMS & ANTOINE, 2020).

A avaliação do grau de influência antrópica na contaminação do solo por constituintes inorgânicos, em geral, sugere que, quando o valor de FE < 1, o elemento químico pode ser proveniente de fontes naturais como de processos de intemperismo naturais, enquanto que um valor de FE > 1 pode indicar que o elemento fornecido é de origem antropogênica. A Tabela 4 mostra os quatro intervalos de influência antropogênica no solo (ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020).

Tabela 4. Classificação da intensidade de poluição com o valor do fator de enriquecimento.

Fator de enriquecimento (FE)	Intensidade de poluição
1,5 – 3,0	Pouco enriquecimento
3,0 – 5,0	Enriquecimento moderado
5,0 – 10	Enriquecimento grave
> 10	Enriquecimento muito grave

Um trabalho desenvolvido por Adimalla, Chen e Qian (2020), em solos urbanos do Sul da Índia, mostrou que as concentrações de Co, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn excederam os valores geoquímicos de *background*, onde o excesso de concentração de Pb e Zn foi atribuído a fontes de tráfego. Além disso, os valores de Igeo mostraram que as concentrações de Co e Pb apresentaram níveis de poluição moderados e 4% das amostras de solos foram atribuídas como moderadamente poluídas pela presença de Cu. Através do fator de enriquecimento, também se mostrou que os solos apresentaram níveis de poluição antrópicas de menores a grave. Liu *et al.* (2020) associaram os metais traço como

Cu, Pb e Zn à poluição causada principalmente pelos transportes nas proximidades dos parques urbanos de Pequim e As, Cd e Hg, principalmente, às atividades industriais e agrícolas, sendo que todos esses elementos excederam os valores de *background*.

O estudo realizado por [Da Silva et al. \(2020\)](#), para avaliar as concentrações de nove elementos químicos em 214 amostras de solos urbanos na Flórida, mostrou que as concentrações de Zn foram elevadas em todas as cidades, e que, as concentrações de As e Pb foram elevadas em áreas residenciais, tendo como fontes as atividades humanas. Locais de reciclagem de lixo eletrônico e áreas de queima em Accra, Gana, foram estudadas por [Ackah, \(2019\)](#), mostrando que os índices de geoacumulação indicaram que essas regiões estavam fortemente contaminadas por Pb.

Um estudo realizado por [Róžański et al. \(2018\)](#), em parques públicos e áreas de instalações esportivas na Polônia, mostrou que a concentração de Pb apresentou índice de geoacumulação para níveis de poluição moderada e a presença de Zn apresentou valores maiores do que os valores de *background*. Esses elementos potencialmente tóxicos foram encontrados nos centros das cidades, em áreas mais antigas, sendo mais alto o risco de poluição. [Brtnický et al. \(2019\)](#) avaliaram o Igeo e o FE, em parques da cidade de Brno na República Tcheca, de elementos traço como Cd, Cu, Pb e Zn. Os FE mostraram que a concentração de Cd, Pb e Zn apresentaram origem antrópica provavelmente do trânsito e, de acordo com o Igeo, o solo foi classificado como moderado a fortemente poluído pelas concentrações de Pb e Zn.

2.1.5. Legislação e valores de referência de qualidade do solo

O conceito de qualidade do solo está relacionado com sua capacidade de funcionar de acordo com os limites do ecossistema, além de manter a qualidade ambiental e sustendo da produtividade biológica promovendo a saúde de plantas e animais, onde uma série de seus indicadores químicos, físicos e biológicos servem de estrutura para avaliação da sua utilização ([DAVARI et al., 2020](#)). Desta forma, um solo pode ser contaminado, quando ocorrem mudanças nas suas características físicas, químicas e biológicas por meio de substâncias químicas através, principalmente, por atividades antrópicas, em concentrações que restrinjam a utilização do solo e bem-estar da população, com base em avaliação de risco à saúde humana e ecológico, assim como, à fauna e à flora ([CONAMA, 2009](#)).

A legislação Brasileira através da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, visando a necessidade de prevenção da contaminação do solo e da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, baseada em níveis de substâncias químicas em solo, definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, USEPA - (*United States Environmental Protection Agency*) (USEPA, 1996). Além disso, a referida Resolução impõe medidas de prevenção, controle e gerenciamento de áreas contaminadas. Os valores orientadores fornecem direcionamento sobre a qualidade e alterações do solo, sendo estabelecidos os valores de referência de qualidade (VRQs) dos solos. Estes VRQs que são concentrações naturais de elementos químicos no solo sem a influência antrópica, utilizados para avaliar se um solo foi contaminado por influências humanas ou naturais (CONAMA, 2009).

A Resolução nº 420 também estabelece os valores de prevenção (VP), que são as concentrações limites de uma substância no solo, onde acima desses valores podem ocorrer alterações na qualidade do solo quanto às suas funções principais. Por fim, os valores de investigação (VI), sendo as concentrações limites de uma determinada substância química no solo ou na água subterrânea, que, quando acima, podem causar potenciais riscos à saúde humana para áreas agrícola, residencial e industrial (CONAMA, 2009). A Tabela 5 mostra os VRQs, VP e VI estabelecidos pelo CONAMA para constituintes inorgânicos presentes no solo.

Os valores de VP são referenciados com base em ensaios de fitotoxicidade ou avaliação de risco ecológico e os valores de VI direcionados com base em avaliação de risco à saúde humana. Entretanto, os VRQs são determinados pelos órgãos ambientais competentes de cada Estado (CONAMA, 2009).

O CONAMA não estabeleceu os valores de VP e VI para Al, Fe e Mn, devido à dinâmica variável desses elementos químicos, onde, dependendo do pH e potencial redox, podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação (CONAMA, 2009; FERNANDES *et al.*, 2018). Na Tabela 5, os valores de VRQs apresentados foram estabelecidos pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) através da Resolução nº 01/2019, de 27 de Fevereiro de 2019, que dispõe sobre os critérios e valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Sergipe, quanto à presença de substâncias químicas (CEMA, 2019).

Tabela 5. Valores orientadores, VRQs do Estado de Sergipe, VP e VI de elementos inorgânicos para solos.

Substâncias Inorgânicas	Solo (mg kg ⁻¹)				
	VRQs*	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Antimônio	4,18	2	5	10	25
Arsênio	1,10	15	35	55	150
Bário	151,41	150	300	500	750
Cádmio	0,34	1,3	3	8	20
Chumbo	15,54	72	180	300	900
Cobalto	19,08	25	35	65	90
Cobre	28,44	60	200	400	600
Cromo	49,00	75	150	300	400
Ferro	33301,61	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Manganês	483,51	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Mercúrio	0,07	0,5	12	36	70
Molibdênio	< 0,006	30	50	100	120
Níquel	37,83	30	70	100	130
Prata	< 0,07	2	25	50	100
Selênio	1,67	5	N.E.	N.E.	N.E.
Vanádio	47,84	N.E.	N.E.	N.E.	1000
Zinco	1,35	300	450	1000	2000

VRQs*: Valores de referência de qualidade para solos de Sergipe; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação; N.E.: Não Estabelecido.

(Adaptado de: [CONAMA, 2009](#) e [CEMA, 2019](#)).

A Resolução nº 420/2009 do CONAMA também estabelece quatro classes de qualidade do solo de acordo com a concentração de elementos potencialmente tóxicos encontrados no solo: (1) Classe 1 para os solos que apresentam concentrações de elementos inorgânicos menores ou iguais ao VRQ; (2) Classe 2 para solos que apresentam concentrações de pelo menos um elemento inorgânico maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP; (3) Classe 3 para solos que apresentam concentrações de pelo menos um elemento inorgânico maior do que o VP e menor ou igual ao VI, e a (4) Classe 4 para solos que apresentam concentrações de pelo menos um constituinte inorgânico maior do que o VI ([CONAMA, 2009](#)).

No Brasil, ainda existem poucos estudos desenvolvidos para estabelecer os limites máximos de substâncias químicas no solo. Além do Estado de Sergipe, outros estudos e normas de VRQs do solo foram estabelecidos em outras regiões do Brasil como São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Espírito Santo, Pernambuco,

Pará, Rondônia e Mato Grosso (CETESB, 2020b; COPAM, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2018; PAYE *et al.*, 2010; FEPAM, 2014; CPRH, 2014; FERNANDES *et al.*, 2018).

Os VRQs adotados no Brasil seguiram algumas tendências de estudos no mundo. Vários países como Estados Unidos, Holanda, Finlândia, Alemanha, Rússia, Canadá, China, Irlanda, Cuba e Espanha estabeleceram valores limites de contaminantes no solo, se baseando em avaliações de risco ecológico e risco à saúde humana estabelecidos pelo USEPA (FERNANDES *et al.*, 2018; SEMENKOV & KOROLEVA, 2020; TÓTH *et al.*, 2016; MEF, 2007).

Semelhante à legislação do Brasil, o Ministério do Meio Ambiente da Finlândia (MEF) definiu os níveis de concentração para os elementos potencialmente tóxicos de acordo com as principais áreas de uso do solo, com base no risco ecológico e à saúde, onde, em áreas de transporte ou industriais, apresentam níveis estabelecidos mais altos (MEF, 2007; TÓTH *et al.*, 2016).

Nos Estados Unidos, o sistema de avaliação de qualidade do solo é considerado o melhor do mundo, sendo projetado para identificação de locais sem contaminação, utilizando níveis de triagem ecológica do solo baseados em dados toxicológicos experimentais e avaliações de risco carcinogênico e não carcinogênico. O sistema holandês também é considerado um dos melhores do mundo, onde as concentrações limites de elementos potencialmente tóxicos são baseadas na avaliação de risco de pelo menos quatro espécies de organismos vivos de diferentes ecossistemas (SEMENKOV & KOROLEVA, 2020).

Os valores limites de elementos potencialmente tóxicos no solo, estabelecidos no Brasil e em outras regiões do mundo, podem apresentar diferenças por estar relacionados à variabilidade físico-química e mineralógica do material de origem, onde cada região apresenta seu próprio clima e natureza, fazendo sofrer processos naturais característicos do seu ecossistema, podendo variar as concentrações desses elementos no solo de cada região (FERNANDES *et al.*, 2018).

2.2. Fertilizantes

Os fertilizantes são substâncias químicas minerais ou orgânicas bastante utilizadas no solo na produção agrícola para crescimento de plantas e cultivo de diversos tipos de vegetais, com o objetivo de fornecer os nutrientes necessários para aumentar a qualidade

e quantidade da produção das culturas ([SIMANSKÝ et al., 2022](#); [FAN et al., 2018](#); [SUN et al., 2019](#); [LIMA et al., 2016](#)).

Ao longo do tempo, a crescente busca pelo aumento do rendimento na produção das culturas tem intensificado a utilização de diversos tipos de fertilizantes orgânicos e inorgânicos, dependendo da taxa de aplicação no solo. A aplicação de fertilizantes pode ser com um único nutriente ou com multinutrientes. Assim existem os fertilizantes mononutrientes que contém somente um macronutriente primário; fertilizantes binários, que contém dois macronutrientes primários; fertilizantes ternários, que contém três macronutrientes primários; fertilizantes com micronutrientes, que contém micronutrientes isolados ou misturas dos mesmos ou misturas com outros nutrientes; fertilizantes organominerais, que são produtos resultantes da combinação de fertilizantes minerais e orgânicos; fertilizantes orgânicos simples, mistos ou compostos e muitos outros tipos de fertilizantes podem ser encontrados para produção agrícola ([SINGH & SAPKOTA, 2022](#); [BRASIL, 2022](#); [EMBRAPA, 2010](#)). A aplicação de fertilizantes minerais ou combinados com fertilizantes orgânicos em taxas ideais podem melhorar o equilíbrio de nutrientes no solo, regulando as propriedades químicas, físicas e biológicas, levando a uma maior produtividade ([SIMANSKÝ et al., 2022](#)).

Os fertilizantes inorgânicos ou minerais apresentam alta solubilidade e possuem altas concentrações de nutrientes, fazendo com que sejam absorvidos com mais rapidez pelas plantas ou lixiviados com facilidade ([EMBRAPA, 2010](#)). No entanto, os fertilizantes inorgânicos são grandes fontes de impurezas e de contaminantes no solo ([WANG, et al., 2021](#)). Esses elementos químicos podem ser absorvidos pelas plantas e também atingir os lençóis d'água, podendo também afetar o funcionamento das comunidades microbianas das plantas e do solo, causando grandes riscos à saúde humana e ao meio ambiente ([SINGH & SAPKOTA, 2022](#); [POBLETE-GRANT et al., 2022](#); [LIMA et al., 2016](#)).

Os fertilizantes minerais são utilizados para fornecer elementos essenciais para o crescimento das plantas como os macronutrientes Ca e Mg, e os principais utilizados em grandes quantidades como N, P e K, além do uso na forma de nitrato de amônio e/ou ureia. Em menores quantidades, os micronutrientes utilizados são Zn, B, Cu, Fe, Mn e Mo, entretanto, os fertilizantes também podem contribuir com a contaminação dos solos com As, Cd, Cr, Hg e Pb, sendo elementos não essenciais que podem estar presentes nos

fertilizantes (SINGH & SAPKOTA, 2022; KONG et al., 2022; CHEN et al., 2020; BEBBER & RICHARDS, 2022).

Um tipo de fertilizante amplamente utilizado, são os fertilizantes à base de fósforo, sendo feitos de rochas fosfáticas contendo fluorapatita e hidroxiapatita, tendo o fósforo como o segundo macroelemento mais importante para a produção de culturas, nutrição humana e crescimento das plantas, onde cerca de 90% do P da demanda total no mundo têm sido utilizados só na agricultura (SINGH & SAPKOTA, 2022; WANG, et al., 2021; CHEN et al., 2021; WANG et al., 2020). O tratamento de rochas ricas em fosfato com ácidos fortes, produzem fertilizantes superfosfatado simples, contendo mistura de fosfato monocálcio e gesso na mesma proporção, já, quando o tratamento é feito com ácido fosfórico, os fertilizantes superfosfatados triplo são produzidos. Os fertilizantes de K mais comuns na agricultura são o cloreto de potássio e sulfato de potássio (SINGH & SAPKOTA, 2022). Porém, esse tipo de fertilizante pode causar a alteração das propriedades do solo, causando a acidificação do solo, aumentando a lixiviação dos nutrientes, assim como a eutrofização e redução da diversidade de espécies de plantas (SINGH & SAPKOTA, 2022; WANG, et al., 2021; CHEN et al., 2021; WANG et al., 2020).

A aplicação de fertilizantes fosfatados tem sido uma das maiores fontes de contaminantes nos solos, devido a sua produção ser de rochas fosfáticas, que podem possuir quantidades substanciais de impurezas, sendo relatados, na literatura, três tipos principais, como alguns elementos radioativos urânio (U), tório (Th) e polônio (Po), elementos de terras raras e os elementos traço. Os elementos traço são os mais variados encontrados nesse tipo de fertilizante, como As, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, V e dentre outros, onde as suas concentrações vão depender da região natural da fonte das rochas fosfáticas, onde a toxicidade desses elementos vai depender das suas formas ou estado de oxidação presente (SINGH & SAPKOTA, 2022; CHEN et al., 2020; WANG et al., 2020).

Através da utilização de fertilizantes fosfatados, os elementos químicos serão aplicados ao solo com a tendência de se acumularem principalmente na camada superficial do solo nas formas biodisponíveis. Já em solos ácidos com textura de partículas mais grossas, esses elementos vão estar mais disponíveis do que em solos alcalinos e com grandes quantidades de argila (SINGH & SAPKOTA, 2022). O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da instrução

normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006, estabelece os limites máximos permitidos de As ($10,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($20,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr (200 mg kg^{-1}), Hg ($0,20 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb (100 mg kg^{-1}) em fertilizantes minerais (MAPA, 2022).

O uso de fertilizantes iniciou-se no final do século XIX e início do século XX, mas, somente após 1950, os fertilizantes de nitrogênio (N) e fósforo (P) foram produzidos em larga escala, sendo amplamente utilizados em várias partes de mundo (SINGH & SAPKOTA, 2022). Na literatura, estima-se que cerca de 157,3 milhões de toneladas de fertilizantes serão necessários para suprir as necessidades das culturas em todo o mundo no ano de 2030 (GUINDO et al., 2021). A dependência do uso de fertilizantes, para aumentar a eficiência e rendimento das colheitas, cresce a cada ano e, com isso, aumenta a preocupação com relação aos riscos à saúde dos seres vivos e os impactos ambientais que podem ser causados ao longo do tempo com o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos nos solos e plantas. Dessa forma, a realização de estudos para a determinação de constituintes inorgânicos nos fertilizantes se torna de grande importância para gerar questionamentos e alertas, aumentando o interesse em estudos sobre novas alternativas para fertilização do solo.

2.3. Essência alimentícia e aditivos alimentares

As essências alimentícias são aditivos aromatizantes alimentares definidos como misturas de substâncias, que possuem propriedades odoríferas e sápidas capazes de proporcionar aroma e/ou sabor aos alimentos (ANVISA, 2007). Para a Organização da Agricultura e Alimento (Food and Agriculture Organization- FAO/WHO), esses aditivos são substâncias não nutritivas, produzidas para melhorar o sabor e cor dos alimentos. Entretanto, a capacidade nutritiva dos alimentos podem ser aumentadas devido à inclusão de substâncias químicas na fabricação para melhorar a qualidade desses aditivos. Desta forma, as essências alimentícias são consumidas em todo mundo, podendo proporcionar aromas mais estáveis e especiais a diferentes tipos de alimentos, sendo um produto muito utilizado como aditivo alimentar em bolos, doces, cremes, sorvetes e bebidas (ZHANG et al., 2020b; HOU et al., 2016; MARTINS et al., 2019).

Os alimentos são matrizes complexas, que contém diversos tipos de substâncias na sua composição, como proteínas, carboidratos, sais, gorduras e uma grande variedade de aditivos para melhorar o sabor e aroma do produto (CHEN *et al.*, 2018a; XU *et al.*, 2016). As essências alimentícias são compostas basicamente por compostos orgânicos e/ou sintéticos e álcool etílico, sendo um tipo de amostra que apresenta alta carga orgânica. Os aditivos alimentares podem ser produzidos através de componentes naturais ou são quimicamente sintetizados. Atualmente, diversos tipos de aditivos contendo nanopartículas como dióxido de titânio (TiO₂), óxido de ferro (III) (Fe₂O₃), óxido de zinco (ZnO) e cobre, entre outros, têm sido utilizados pelas indústrias de alimentos no mundo todo, com o objetivo de aumentar a eficácia, vida útil e qualidade dos alimentos. O TiO₂ é um pigmento branco amplamente utilizado pelas indústrias de alimentos como corantes para realçar e clarear a cor dos alimentos, que, ao longo do tempo, vem sendo utilizado de forma indiscriminada. Portanto, os aditivos alimentares podem ser fontes de diversos tipos de contaminantes causando, potenciais riscos à saúde (MORADI *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2020b; LUO *et al.*, 2020).

Desta forma, as análises químicas para determinação de constituintes inorgânicos em essências alimentícias e alimentos em geral são de grande importância para avaliar a sua qualidade e segurança alimentar. Já que estas matrizes são fontes ricas de elementos essenciais, que proporcionam o crescimento, desenvolvimento e funções fisiológicas para a saúde humana, como os macrossolúveis Ca, K, Mg, Na, P e S, que regulam a pressão arterial, contração muscular, manutenção do pH, e os microssolúveis Cu, Fe, Mn e Zn que desempenham papel importante no metabolismo enzimático. No entanto, estes alimentos também podem ser fontes de elementos potencialmente tóxicos, como Al, As, Cd, Cr, Ni e Pb, entre outros, que, ao longo do tempo, podem provocar danos à saúde humana (DE PAIVA *et al.*, 2020; MILANI *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2019; AUGUSTO *et al.*, 2017; MIR-MARQUÉS *et al.*, 2016; MULLAPUDI *et al.*, 2019).

2.4. Preparo de amostra de solos e alimentos para determinação de constituintes inorgânicos

Para análises químicas em amostras ambientais e de alimentos, o preparo de amostra sempre tem sido um dos maiores obstáculos, devido à grande complexidade de matrizes de solo, ar, água e alimentos, pois é, nesta etapa, que se determina a qualidade dos resultados que serão gerados, ou seja, a confiabilidade dos resultados está na adequada preparação da amostra. O preparo da amostra também é a etapa que se gasta mais tempo em um estudo de pesquisa e a principal fonte de erros sistemáticos, podendo ocorrer aleatoriamente a falta de precisão das metodologias analíticas aplicadas. Além disso, esta é a etapa de maior custo financeiro e a etapa mais duvidosa ao longo do processo, devido a prováveis adições de erros. Portanto, a etapa de preparo da amostra pode representar cerca de 61% do tempo total necessário para a realização de análises químicas, exigindo mais atenção e planejamento do processo analítico (KRUG, 2019; CERUTTI *et al.*, 2019).

Os métodos baseados em técnicas espectrométricas de absorção e emissão atômica têm sido amplamente utilizados para a determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de solo. Entretanto, para amostras sólidas, faz-se necessário a sua conversão em solução antes da análise química, devido a maioria do sistema de introdução de amostra dessas técnicas ser adaptada para introdução de amostras líquidas (MORILLAS *et al.*, 2020; CHAND & PRASAD, 2013; BAUER & LIMBECK, 2018; DIMPE *et al.*, 2014; PICOLOTO *et al.*, 2013). Neste processo de preparação da amostra, pode ocorrer a decomposição total da amostra ou extração do analito, sejam completamente ou parcialmente liberados e solubilizados na forma detectável da técnica espectrométrica utilizada (CHAND & PRASAD, 2013).

A decomposição da amostra ou extração do analito geralmente é realizada por meio do preparo por via seca ou via úmida, com o auxílio de energia (calor) para quebrar as ligações químicas existentes e o uso de ácidos minerais HCl, HNO₃, HF, HClO₄, H₂SO₄, e adição de H₂O₂ como reagente auxiliar. O preparo da amostra por via seca é o método mais simples para decomposição de amostras ambientais para determinação de elementos traços. A decomposição pode acontecer por fusão ou combustão (cinzas), onde a fração orgânica é incinerada em um forno mufla a temperaturas de 450 a 550 °C como fonte de energia, e em seguida, as cinzas ou resíduos inorgânicos restante são facilmente

solubilizados em HNO_3 diluído (KRUG, 2019). No entanto, o preparo da amostra por via seca apresenta algumas desvantagens como a perda de alguns elementos por volatilização (As, Cd, Hg e Pb), o aumento do risco de contaminação, reação com o material do cadinho e problemas com a precisão, além de utilizar altas temperaturas (KORN *et al.*, 2008; OLIVEIRA, 2003).

A digestão da amostra, por via úmida em sistema aberto ou fechado, ainda tem sido amplamente utilizada para determinação de elementos potencialmente tóxicos em matrizes ambientais e de alimentos. A digestão por via úmida utiliza ácidos ou mistura de ácidos minerais, considerando o seu poder oxidante /ou complexante através de fontes de energia como chapas de aquecimento, blocos digestores e forno micro-ondas (KORN *et al.*, 2008).

A principal vantagem da digestão por via úmida em relação à via seca são as menores temperaturas empregadas, minimizando as perdas de elementos traços por volatilização. A utilização de apenas HCl diluído pode extrair somente a fração de elementos traço móveis no solo, não liberando os elementos que estão mais fortemente ligados aos silicatos (LUBOS, DREIBRODT & BAHR, 2016). Uma extração ácida com HNO_3 , ou água régia, pode liberar a fração mais resistente no solo. A dissolução total da amostra de solo, utilizando HF e HClO_4 pode ser requerida para elementos químicos de difícil mineralização e solubilização, que estão ligados fortemente aos silicatos e orgânicos (LUBOS, DREIBRODT & BAHR, 2016; CHAND & PRASAD, 2013).

No entanto, o HClO_4 é extremamente perigoso e requer condições laboratoriais especiais para o seu manuseio. Por ser um ótimo complexante, a utilização do HF pode melhorar a solubilização de alguns elementos refratários, como Si, Sn, Ti, Zr e Ta em amostras contendo silicatos, porém, o HF pode causar danos aos componentes do equipamento e no sistema de nebulização, sendo necessária a neutralização dos íons fluoretos através do uso de ácido bórico (H_3BO_3) na solução da amostra ou secagem dessa solução (CHAND & PRASAD, 2013).

A digestão ou extração assistida por radiação de micro-ondas e digestão em bloco digestor, em sistema fechado, são bastante utilizadas como fonte de energia para decomposição de matrizes ambientais e alimentos e/ou extração de elementos traços ou potencialmente tóxicos. A utilização de HNO_3 diluído na presença de O_2 através do H_2O_2 , como reagente auxiliar em sistemas fechados em ambos os métodos, aumenta a eficiência da digestão para massas de amostra relativamente altas e aumenta o poder oxidante da solução na presença de HNO_3 , evitando o uso de HNO_3 concentrado. Essa eficiência se

deve à presença do O₂ na reação, aumentando a oxidação da matéria orgânica mesmo usando quantidades reduzidas de HNO₃ e por uma série de reações simultâneas que resultam na regeneração *in situ* do HNO₃ no frasco reacional. Esse processo depende da quantidade de oxigênio disponível na fase gasosa no interior do frasco. Além disso, a utilização de HNO₃ diluído pode diminuir as interferências de transporte em ICP OES e ICP-MS e reduzir os valores de concentração dos brancos analíticos. A utilização de ácidos concentrados pode resultar em elevados valores da solução do branco analítico e causar aumento dos limites de detecção (LOD) e supressão de sinal nas análises químicas por ICP (SANTOS *et al.*, 2019; PARDINHO *et al.*, 2018; PICOLOTO *et al.*, 2013).

Na literatura, os métodos baseados em digestão assistida por radiação de micro-ondas são relatados por diversas vantagens, como baixo risco de contaminação, utilização de menor tempo de digestão da amostra, e a possibilidade de utilizar menores volumes de ácidos, o que evita a perda de elementos por volatilização (MULLAPUDI *et al.*, 2019). Entretanto, os custos e cuidados de utilização do micro-ondas pode ser um tanto elevados em comparação ao bloco digestor em sistema fechado, que se torna uma alternativa mais econômica devido ao seu menor valor de aquisição e de manutenção, sem elevadas perdas em eficiência.

Os métodos oficiais (EPA-3050B, 3051A e 3052) de preparo de amostra de solo foram publicados e estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*), da série SW-846, para determinação de elementos tóxicos no solo (USEPA, 2020a; USEPA, 2020b e USEPA, 2020c).

O CONAMA, através da Resolução nº 420/2009, recomenda a utilização desses métodos oficiais ou outro procedimento de digestão ácida de amostra de solo equivalente, para comparação com valores de orientação de qualidade do solo de substâncias inorgânicas. Desta forma, inúmeros trabalhos vêm sendo realizados, utilizando os métodos oficiais da USEPA, na determinação de elementos traços e potencialmente tóxicos no solo e outros métodos desenvolvidos, que fazem a utilização de grandes quantidades de ácidos concentrados (DA SILVA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2018; LÜ *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2018). Porém, não são quimicamente corretos, devido ao grande consumo de reagentes e à geração de resíduos perigosos. Logo, faz-se necessário a otimização de procedimentos de preparo de amostras com uso de ácidos diluídos, que podem ser extremamente eficientes (SANTOS *et al.*, 2019; PARDINHO *et al.*, 2018; PICOLOTO *et al.*, 2013).

A [Tabela 6](#) mostra um resumo dos métodos oficiais da USEPA, EPA-3050B, 3051A e 3052, de preparo de amostra de solo para determinação de constituintes inorgânicos por diversas técnicas espectrométricas, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ([USEPA, 2020a](#); [USEPA, 2020b](#) e [USEPA, 2020c](#)).

Tabela 6. Resumo dos métodos oficiais do USEPA, série SW-846.

Métodos EPA	Massa/Amostra	Técnicas	Reagentes	Tempo	Temperatura (°C)
EPA-3050B	1 - 2 g	GF AAS ICP-MS	10 mL HNO ₃ 1:1	10 a 15 min sem borbulhar	95
			5 mL HNO ₃ conc. (repetir até nenhuma fumaça marrom aparecer)	30 min (evaporar para 5 mL)	95
			2 mL H ₂ O e 3 mL H ₂ O ₂ 30% (Continuar ad. H ₂ O ₂ em alíquotas de 1 mL diminuir a efervescência)	Aquecer até reduzir o volume para 5mL	95
			Diluir 100 mL com H ₂ O		
			F AAS ICP-OES	10 mL HCl conc.	15 min
Diluir 100 mL com H ₂ O					
EPA-3051A	≤ 0,500 g ou ≤ 0,250 g (Para solos contaminados com óleo)	GF AAS ICP-MS F AAS ICP OES	10 mL HNO ₃ conc. Ou 9 mL HNO ₃ conc. e 3 mL HCl conc. (para Ag, Ba e Sb e altas concentrações de Fe e Al)	Aumentar a temperatura em 5,5 min e permanecer por 4,5 min	175
			Diluir a digestão para 2% de acidez		
EPA-3052	≤ 0,500 g ou ≤ 0,250 g (Para solos contaminados com óleo)	F AAS CV AAS GF AAS ICP OES ICP-MS	9 mL HNO ₃ conc. e 3 a 5 mL HF conc. Ou + 2 mL HCl conc. (para Ag, Ba e Sb e altas concentrações de Fe e Al) Ou + 0,1 a 2 mL H ₂ O ₂ 30% ou + 0 a 5 mL H ₂ O	Aumentar a temperatura em 5,5 min e permanecer por 9,5 min	180
			Diluir a digestão para 2% de acidez		

(Fonte: [USEPA, 2020a](#); [USEPA, 2020b](#) e [USEPA, 2020c](#)).

Como pode ser observado na [Tabela 6](#), todos os três procedimentos oficiais fazem uso de grandes quantidades de ácido concentrado, utilizando não menos que um volume de 10 mL de ácidos no total ao longo do processo de preparo de amostra de solo, sendo necessário, no final do processo de preparo, fazer grandes diluições da amostra, para que as determinações dos constituintes inorgânicos pelas técnicas espectrométricas possam ser realizadas, sem causar riscos aos componentes do sistema de análise.

Apenas o método EPA-3052 permite a digestão total da amostra, onde se utiliza ácido fluorídrico (HF) concentrado. A utilização de ácido bórico (H_3BO_3) é necessária para neutralizar os íons fluoretos e preservar os equipamentos e, dependendo do solo, a digestão pode ser incompleta com formação de fluoretos alcalinos de baixa solubilidade. Além disso, com a utilização de ácidos concentrados, os valores da solução do branco analítico podem aumentar, sendo necessária uma etapa subsequente para remover ou diluir o excesso de ácido, que pode resultar em limites de detecção (LoD) elevados e dificultando a determinação de concentrações ao nível de traço ([PICOLATO *et al.*, 2013](#)).

Os métodos de dissolução total de amostra de solo, utilizando HF e de extração, utilizando outros ácidos como HNO_3 e HCl , podem obter resultados semelhantes de padrões geoquímicos ([LUBOS, DREIBRODT & BAHR, 2016](#)). Desta forma, cabe ressaltar, a importância da otimização de métodos analíticos para preparo de amostras de solos, sendo importante a utilização de ferramentas quimiométricas para o desenvolvimento de novos procedimentos e na avaliação de resultados.

A determinação de constituintes inorgânicos em matrizes de alimentos também podem apresentar grandes desafios, devido à complexidade da matriz, que contém diversos tipos de substâncias na sua composição química, como proteínas, carboidratos, sais, gorduras e uma grande variedade de aditivos para melhorar o sabor e aroma do produto ([CHEN *et al.*, 2018a](#); [XU *et al.*, 2016](#)). Nas essências alimentícias, a composição é basicamente por compostos orgânicos e álcool etílico, sendo uma amostra líquida, o que poderia facilitar o processo de preparação da amostra e análise, já que as técnicas analíticas baseadas em chama e plasma são adequadas para introdução de amostras líquidas ([XU *et al.*, 2016](#); [BINGS *et al.*, 2014](#); [TODOLÍ & MERMET, 1999](#)). Logo, uma análise direta de amostras de alimentos líquidos pode ser mais conveniente em relação a um preparo de amostra, que pode utilizar maiores quantidades de reagentes, como ácidos e seus reagentes auxiliares para digestão, podendo, também, ocorrer a contaminação da amostra, a perda de analito e consumo de energia, devido as etapas do seu preparo ([KRUG, 2019](#); [WELNA & SZYMCZYCHA-MADEJA, 2014](#); [ROCHA *et al.*, 2013](#)).

Análises diretas, ou seja, sem um pré-tratamento da amostra podem causar alguns problemas, como efeitos de matriz, podendo levar a erros sistemáticos nos resultados obtidos, devido a possíveis mudanças na característica e condições de excitações do sistema de atomização (chama ou plasma) (ZHANG *et al.*, 2016; CHU *et al.*, 2019; MURTAZIN *et al.*, 2012). A introdução de amostras, no sistema de introdução do equipamento, com alto teor de carbono orgânico, pode causar a instabilidade da chama e/ou do plasma, ocasionando em interferências não espectrais (GRINDLAY *et al.*, 2013; GRINDLAY *et al.*, 2008). Sendo assim, a essência alimentícia é um tipo de amostra que apresenta alto teor de compostos orgânicos em sua matriz, sendo necessária uma etapa de preparação de amostra, para que ela seja convertida em uma forma adequada para análise pela técnica escolhida, podendo melhorar a seletividade e minimizar os possíveis efeitos de matriz (ROCHA *et al.*, 2013).

Neste sentido, vários procedimentos de preparo de amostras de alimentos são relatados na literatura. São utilizados basicamente para decompor a matriz, através de ácidos minerais, misturas de ácidos ou auxílio de reagentes suplementares, aplicando energia suficiente para quebrar algumas ligações para mineralização da matriz em solução (KRUG, 2019). Os métodos mais comuns relatados na literatura são a digestão por via úmida, via seca através da calcinação, digestão assistida por micro-ondas e extração assistida por ultrassom (MULLAPUDI *et al.*, 2019; MULLER *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2019; CHU *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2019; BIATA *et al.*, 2019; MULLER *et al.*, 2016; DA SILVA *et al.*, 2020^a). As digestões por via seca e via úmida, mesmo sendo eficientes, podem apresentar algumas desvantagens, como o alto consumo de tempo, energia, reagentes e utilização de altas temperaturas, altas pressões e procedimentos laboriosos (MULLER *et al.*, 2016).

Entretanto, a extração assistida por ultrassom é um método simples, rápido e eficiente, como alternativa de pré-tratamento de amostra para determinação de constituintes inorgânicos por espectrometria atômica, por envolver um processo analítico simples, menor gasto de energia e menor tempo, onde o processo de extração acontece em menores temperaturas, em pressão atmosférica, minimizando os riscos para o analista (ROCHA *et al.*, 2013; BIATA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020^a). Portanto, a extração assistida por ultrassom tem sido empregada como método de extração de constituintes inorgânicos em diversos tipos de matrizes de alimentos (DOS SANTOS *et al.*, 2019;

BIATA *et al.*, 2019; VAN BEIK *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018a; MANJUSHA *et al.*, 2019; SUQUILA *et al.*, 2019; KOVÁCS *et al.*, 2018).

Na digestão assistida por ultrassom, o processo de geração de ondas ultrassônicas basicamente acontece por meio da cavitação, gerando regiões com altas pressões e temperaturas locais, que produzem microbolhas de gás em expansão e compressão, liberando grandes quantidades de energia. Sendo assim, as ondas mecânicas de baixa frequência permitem o aumento da área de superfície de contato do meio ácido com a matriz da amostra, intensificando a interação entre os íons metálicos presentes na amostra e o meio extrator ácido, acelerando as reações (DOS SANTOS *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2018a; PICÓ, 2013; SANTOS *et al.*, 2014).

O colapso das microbolhas de cavitação produzem perturbações, que aumentam bruscamente a temperatura e a pressão nos pontos de colapso das bolhas, produzindo também microjatos. Esses microjatos podem atingir velocidades na ordem de centenas de metros por segundos, causando erosão em sólidos presentes no meio líquido. Os efeitos químicos causados pelo ultrassom provocam a migração das moléculas para as bolhas de cavitação, onde acontecem elevadas temperaturas e altas pressões no momento do colapso dessas microbolhas. Esse colapso produzido pelo ultrassom resulta em temperaturas instantâneas na ordem de 5200 K na fase gasosa e 1900 K na interface gás/líquido e elevada pressão pontual na ordem de 1000 atm no momento do colapso. Analogamente, cada bolha de cavitação pode ter um comportamento de um reator de microdimensões, causando o rompimento de ligações químicas de algumas moléculas no interior da bolha (KRUG, 2019)

O preparo de amostra assistida por ultrassom tem sido relatado em vários trabalhos como um método eficiente tanto quanto os métodos de digestão por via seca e úmida. No entanto, algumas variáveis podem afetar o processo de extração dos íons em amostras de alimentos, sendo necessário a otimização do método através de técnicas de planejamento de experimentos, sendo utilizadas com bastante frequência por diversos campos da ciência como ferramenta estatística, afim de estabelecer condições ótimas, para as variáveis, que afetam o processo em um sistema químico, ajudando a planejar e validar métodos analíticos, minimizando gastos de materiais, reagentes e por consequência gerando menos resíduos (SANTOS *et al.*, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019).

2.5. Ferramentas quimiométricas utilizadas na otimização do preparo de amostras

2.5.1. Técnicas de planejamento de experimentos

Procedimentos de preparo de amostra, assim como desenvolvimento de métodos analíticos, representam grande parte de um estudo. A otimização desses procedimentos analíticos tem, como principal finalidade, melhorar o desempenho e eficiência de um sistema ou processos químicos para se obter o máximo de benefício dos seus resultados. As técnicas de planejamento de experimentos de dois e três níveis são muito conhecidas e utilizadas por diversas áreas da ciência como ferramentas estatísticas para otimizar e validar métodos. O planejamento de experimento para otimização de um método analítico, possibilita obter informações sobre as variáveis e suas interações que influenciam no comportamento e desempenho em um sistema ou processo, assim como, avaliar os efeitos dessas interações (FERREIRA, 2015; BEZERRA *et al.*, 2019).

A otimização de condições experimentais tem se tornado importante por proporcionar algumas vantagens, podendo ajudar na redução do número de experimentos a ser realizado, o que torna a avaliação dos resultados menos laboriosos, além disso, com a redução do número de experimentos, o consumo de materiais e custo são reduzidos, refletindo também na minimização de resíduos químicos e na segurança do analista (G. NOVAES *et al.*, 2016).

As estratégias mais comuns de otimização das variáveis são a otimização univariada e a multivariada. Na otimização univariada, apenas cada variável é estudada e avaliada uma de cada vez, enquanto que as outras variáveis estudadas permanecem constantes, além disso as interações entre os fatores não são consideradas. Nesse tipo de otimização, é grande o número de experimentos a serem realizados, levando a maior consumo de reagentes e de tempo (G. NOVAES *et al.*, 2016; FERREIRA, 2015).

Uma alternativa para a maioria dos trabalhos é a utilização das otimizações multivariadas no desenvolvimento de métodos analíticos. Neste tipo de otimização, todas as variáveis de um processo vão ser avaliadas e otimizadas simultaneamente, o que reduz o número de experimentos realizados, apresentando maior eficiência e permitindo a extração de melhores informações, no entanto, a interpretação da análise dos dados tem sido mais complexa, pois muitas vezes necessita de programas computacionais para

facilitar nos cálculos e geração dos gráficos (BEZERRA *et al.*, 2019; G. NOVAES *et al.*, 2016).

Geralmente, o processo de otimização multivariada utiliza duas etapas principais, a primeira é conhecida como a etapa de triagem, onde as variáveis que não apresentam influências significativas no processo analítico são descartadas e aquelas, que afetam significativamente para a resposta do processo, serão escolhidas para executar uma etapa de otimização posterior (NOVAES *et al.*, 2016). A segunda etapa refere-se a otimização do processo, onde os fatores estatisticamente mais significativos serão avaliados com base em um modelo quadrático originário da metodologia de superfície de resposta (MSR) (NOVAES *et al.*, 2016; FERREIRA, 2015; PRATAMA, SUPUJO & SUTOPO, 2020).

Os planejamentos de dois níveis mais utilizados para triagem das variáveis são o planejamento fatorial completo representado por $n = 2^k$ e o planejamento fatorial fracionário representado por $n = 2^{k-x}$, em que, (n) é o número de experimentos, (k) o número de fatores e (x) o tamanho da fração que pode ter valor 1 ou 2 relacionado à redução do número de experimentos, sendo amplamente empregados para investigação da significância das variáveis. Quando o número de fatores é pequeno, o planejamento fatorial completo é mais adequado sendo realizado com mais facilidade, no entanto, quando são muitos os fatores, o planejamento fatorial fracionário é o mais indicado, pois nele o número de experimentos pode ser reduzido pelo valor de (x) (NOVAES *et al.*, 2016; FERREIRA, 2015).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) tem sido bastante utilizada para avaliar os efeitos das variáveis estudadas e suas interações, onde, através do estabelecimento de modelos quadráticos, permite encontrar condições críticas de máximo e mínimo, otimizando os níveis das variáveis para alcançar a condição de ótimo. Os planejamentos mais utilizados para ajustar funções quadráticas são a matriz de Doehlert, planejamento Box Behnken, o planejamento fatorial de três níveis e planejamento composto central. (NOVAES *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2019; DOS ANJOS *et al.*, 2018).

Além disso, técnicas espectrométricas possibilitam determinações multielementares, gerando muitas respostas a partir das concentrações dos elementos químicos, o que torna a interpretação dos dados gerados trabalhosa. Desta forma, o conceito da função resposta múltipla (RM) pode ser utilizada como estratégia para avaliação simultânea das variáveis, que transforma um conjunto de respostas em uma resposta global, sendo de fácil interpretação dos dados e simplicidade de aplicação,

baseado no somatório das respostas normalizadas (NOVAES *et al.*, 2016; BEZERRA *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2018b), conforme a equação 3 (Eq. 3):

$$RM = \frac{R_{x1}}{R_{Máx1}} + \frac{R_{x2}}{R_{Máx2}} + \dots + \frac{R_{xn}}{R_{Máxn}} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que, R_{x1} é a resposta analítica de um elemento em um experimento e $R_{Máx1}$ é a resposta analítica máxima de um elemento químico em um experimento.

2.5.2. Análise multivariada de dados

A análise multivariada de dados é uma ferramenta quimiométrica utilizada com frequência para encontrar possíveis relações ou similaridades entre amostras e variáveis, através da avaliação de um conjunto de dados analíticos de várias amostras. As variáveis podem ser identificadas revelando falta de homogeneidade dos dados, diferenças ou semelhanças entre os conjuntos de dados. As análises multivariadas são utilizadas para processamento de dados por diversas áreas da ciência (DOS SANTOS *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2014). O reconhecimento de padrões, empregando métodos não supervisionados mais utilizados, são a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos hierárquico (HCA), bastante usadas para avaliação de tendências e similaridade entre amostras de um grupo de dados (DOS SANTOS *et al.*, 2013).

Basicamente, a PCA é utilizada para reduzir um conjunto de dados originais em um conjunto de dados de menor dimensão, extraindo novas variáveis conhecidas como componentes principais (PC), descrevendo toda informação em um número menor de variáveis do que as variáveis iniciais. Cada PC é obtida através da combinação linear das variáveis originais, reduzindo o número de variáveis e agrupando aquelas com informações semelhantes. Na maioria dos casos, a primeira ou segunda componente principal explicam a maior parte da variância total dos dados, a primeira PC é estatisticamente mais significativa e as demais PCs restantes contêm as porcentagens da variância residual (KUMAR *et al.*, 2014; CENTENO *et al.*, 2020; ARIAS *et al.*, 2018).

Por outro lado, HCA é bastante utilizada como complemento ou corroborando de informações da PCA, sendo baseada na formação de grupos, que apresentam similaridades ou dissimilaridades entre amostras ou variáveis, através da medida de

proximidade, separando um conjunto de dados em grupos, onde os resultados são apresentados na forma de um dendrograma. As variáveis ou amostras são organizados em agrupamentos ordenados de acordo com suas maiores similaridades ou menores distâncias. A formação dos agrupamentos é calculada através das medidas de distância Euclidiana, Manhattan e coeficiente de correlação, e pelos métodos de ligação simples, completo e de Ward para ligação interpontos (amostras) (SZYMAŃSKA *et al.*, 2015).

Em vários estudos, a PCA tem sido utilizada para identificar as fontes e características de contaminação por elementos traço potencialmente tóxicos e sua distribuição geográfica em amostras ambientais, como solo em centros urbanizados. Um estudo de solos urbanos realizado por Jin *et al.* (2019), em parques infantis de Pequim, mostrou através da PCA, que as altas concentrações de Be, Co, Cr, Mn, Ni e V derivaram do *background*. No entanto, as elevadas concentrações de Cu e Pb foram atribuídas às atividades de tráfego veicular.

Deng *et al.* (2020a) também através da PCA, relacionaram áreas afetadas pelo turismo no Noroeste da China a elevadas concentrações de Pb. Já os elementos As, Cu e Zn estavam relacionados com os solos de áreas agrícolas, sugerindo que esses dois grupos podem ter sido fortemente afetados por fontes antrópicas. Além disso, mostrou-se que as concentrações de Co, Cr, Mn, Ni e V estavam distribuídas por todas as áreas estudadas sem nenhuma distribuição característica, mas estavam correlacionadas forte ou moderadamente com Al e Fe, sugerindo fontes naturais.

Em Xiangyang, na China, Wu *et al.* (2018) realizaram um estudo em solos nas proximidades de uma instalação de fabricação de eletrônicos, onde as concentrações de As, Cd e Pb estavam fortemente correlacionados entre si, principalmente devido a fábrica produzir baterias à base de chumbo. Arsênio e Cd foram adicionados aos eletrodos que fazem parte do processo de fabricação das baterias. Os elementos potencialmente tóxicos Cr e Zn apresentaram relação com fontes antrópicas, onde a indústria também produz alguns fios e cabos, podendo ter contribuído com a emissão de Cr e Zn. Além disso, a PCA mostrou relação da concentração de Ni nesse estudo com fontes naturais derivadas de material parental em diversas áreas estudadas.

No Iran, um estudo realizado por Mirzaei *et al.* (2020) em áreas agrícolas de produção de vinho, mostrou, através da PCA, que altas concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn foram fortemente relacionadas a fontes antrópicas, devido às atividades agronômicas e queima de combustíveis fósseis. O uso de pesticidas à base de Cu, fertilizantes e fungicidas pode ter levado ao aumento das concentrações de Cd, Cu e Zn nos

ecossistemas da vinha. A elevada concentração de Pb foi associada a alta densidade residencial na região com o aumento do tráfego, onde o principal fator do aumento de Pb está relacionado com os combustíveis fósseis.

A análise multivariada de dados pode ser considerada uma ferramenta importante para auxiliar na identificação e caracterização de fontes de poluição por elementos traços potencialmente tóxicos em solos urbanos, possibilitando a redução de dados gerados, o que torna a interpretação de um grande número de dados mais fácil.

2.6. Técnicas espectroanalíticas para análise química

Ao longo das últimas décadas, os ecossistemas vêm sofrendo interferência de vários tipos de poluentes, devido ao crescimento e desenvolvimento da industrialização e urbanização. Como parte desses poluentes, os elementos potencialmente tóxicos são perigosos ao meio ambiente, sendo atividades antrópicas suas principais fontes emissoras. Esses contaminantes podem influenciar no detrimento dos diversos ecossistemas do planeta Terra, onde, através da cadeia alimentar, podem causar riscos à vida de vários sistemas biológicos em diferentes níveis tróficos (SOODAN *et al.*, 2014; ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020; MIAO *et al.*, 2020). Até mesmo os micronutrientes em concentrações elevadas podem causar riscos à saúde humana pela exposição por inalação, cadeia alimentar, ingestão e dérmica (SOODAN *et al.*, 2014; SAHOO *et al.*, 2020).

As atividades antrópicas conhecidas como as mais importantes fontes de poluição do solo são os agroquímicos (pesticidas e fertilizantes), os esgotos de fontes domésticas, os efluentes de atividades industriais, as emissões urbanas e de veículos, que despertam grande preocupação. Várias técnicas espectroanalíticas têm sido utilizadas para determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos de diversos tipos de áreas urbanas, agrícolas, industriais e naturais (ADIMALLA, 2020a; SOODAN *et al.*, 2014).

Geralmente, as técnicas espectroanalíticas mais bem estabelecidas utilizadas para análise de solos e alimentos são a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), sendo amplamente utilizadas para a determinação de elementos

potencialmente tóxicos nesse tipo de amostras (SOODAN *et al.*, 2014; MORILLAS *et al.*, 2020; MIAO *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2020).

De todas as técnicas citadas, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é a técnica mais comumente utilizada em determinação de elementos químicos em solos e outras matrizes ambientais e de alimentos, sendo a mais simples e robusta. A técnica de F AAS possibilita análises químicas rápidas, com um custo menor em relação às outras citadas, onde o consumo de gás é menor, sendo um instrumento relativamente simples e de custo moderado. Geralmente a sua faixa de trabalho é em mg L^{-1} , possuindo sensibilidade menor do que as outras citadas anteriormente (SOODAN *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2018a). Outra técnica amplamente utilizada é a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), sendo uma técnica altamente sensível com limites de detecção na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras sólidas, útil para detectar concentrações muito baixas de elementos traço em solos, onde, em um tubo de grafite, é introduzida pouca quantidade de amostra, que é aquecida e vaporizada, e depois atomizada. No entanto, as análises químicas normalmente são muito demoradas, devido às etapas do processo analítico (secagem, pirólise, atomização e limpeza) (SOODAN *et al.*, 2014). No Irã, Habibollahi *et al.*, (2019) determinaram a concentração de Cd, Hg e Pb em solos agrícolas por GF AAS, atingindo limites de detecção entre 0,01 e 0,03 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

A atomização com chama foi a primeira e uma das mais antigas fontes de emissão de energia radiante utilizada em análise de espectrometria multielementar, pois apresentava baixo custo e era eficiente na excitação de alguns elementos. No entanto, ainda para excitação e atomização de muitos analitos, apresentava energia insuficiente, instabilidade e ambiente rico em espécies reativas, o que causa vários interferentes. Na década de 1960, as fontes de plasma começaram a ser desenvolvidas para análise de espectrometria de emissão (NOVAES *et al.*, 2016).

O plasma é uma excelente fonte de íons, elétrons e partículas neutras, geradas através de um gás altamente energizado, pelo fluxo de gás argônio ionizado, energizado por um campo eletromagnético através de uma bobina tesla conectada a um gerador de radiofrequência (NOVAES *et al.*, 2016).

O plasma acoplado indutivamente (ICP) é a fonte de ionização mais utilizada em espectrometria de emissão óptica e de massa, onde a geração do plasma ocorre através de uma tocha (Figura 4). A tocha é composta por três tubos concêntricos de quartzo com entrada de gás argônio independente para cada tubo. O tubo interno ou injetor é onde

passa o gás de nebulização com a amostra. O tubo intermediário ou do meio, é o tubo de fluxo de gás auxiliar, com a principal função de empurrar o plasma para longe do tubo mais interno evitando o derretimento do tudo. O tubo mais externo é o tubo de fluxo de gás de resfriamento, onde se constitui o plasma. Esse fluxo de gás empurra o plasma para fora dos lados da tocha impedindo o derretimento do quartzo da tocha (NELMS, 2005).

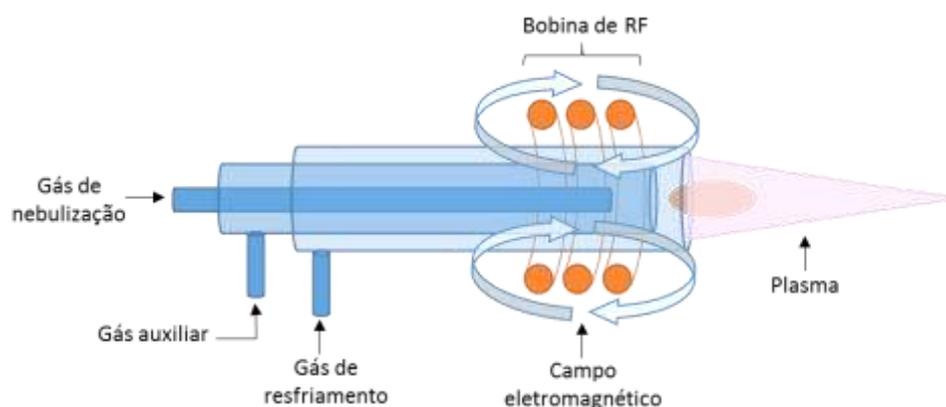


Figura 4. Esquema da tocha geradora do plasma (Autoria própria).

A geração do plasma ocorre quando um fluxo de gás argônio passa através da tocha colocada em uma bobina de indução, onde uma potência de radiofrequência é aplicada e uma corrente alternada oscila dentro do campo eletromagnético. Quando uma faísca é aplicada ao gás argônio, ocorre a remoção de elétrons dos átomos do argônio, onde um campo magnético aprisiona esses elétrons e os acelera em campos circulares, sendo conhecido como acoplamento indutivo. Dessa forma, uma reação em cadeia ocorre quando esses elétrons colidem com átomos de argônio neutros removendo outros elétrons dos átomos, onde esse processo de colisão gera as altas temperaturas no plasma, entre 6000 a 10000 K e produz um ambiente químico menos reativo do que a chama de um atomizador de equipamentos de espectrometria de absorção atômica (NELMS, 2005; NOVAES *et al.*, 2016).

Em comparação com as técnicas mencionadas, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é a técnica mais poderosa pela capacidade de fazer determinações multielementares em níveis de ultratrazo e em diversos tipos de amostras (SOODAN *et al.*, 2014; BALCAEN *et al.*, 2015). Devido à sua sensibilidade elevada, o ICP-MS passou a ser, nos últimos anos, uma técnica bastante utilizada em análises de especiação, sendo utilizada em análises industriais, análises de produtos

químicos, análises clínicas e em materiais biológicos, e principalmente, em análises de amostras ambientais e de alimentos (SOODAN *et al.*, 2014). Entretanto, é comum ocorrer interferências espectrais por sobreposição do sinal espectral (BALCAEN *et al.*, 2015; SOODAN *et al.*, 2014). Em comparação com as outras técnicas, o ICP-MS é uma técnica que apresenta um alto custo, devido à sua manutenção e necessidade de utilizar reagentes de alto grau de pureza (LABORDA, BOLEA & JIMÉNEZ-LAMANA, 2016; SKOOG *et al.*, 2006), dificultando, também, as análises de rotina.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) se destaca pela sua versatilidade e capacidade de detecção, se tornando uma técnica analítica para determinações simultâneas multielementares em ampla faixa de concentração para análise de rotina em diversos tipos de matrizes. O ICP OES é conhecido como uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos inorgânicos, traço e potencialmente tóxicos em amostras de solo (SOODAN *et al.*, 2014).

Além disso, o ICP OES pode atingir níveis de ng mL^{-1} com limites de detecção relativamente baixos se tornando uma ferramenta importante em análises químicas de poluição por elementos traço em solos e alimentos. No entanto, a técnica de ICP OES apresenta algumas limitações como interferências espectrais e não espectrais por elementos concomitantes com o analito da amostra. Essas interferências podem ser corrigidas com a otimização das condições operacionais da técnica (SOODAN *et al.*, 2014; FARIÑAS *et al.*, 2016). O sistema de introdução de amostra em ICP OES requer que toda a amostra esteja em solução, as amostras líquidas podem ser introduzidas diretamente no instrumento, porém, normalmente, amostras sólidas necessitam fazer uma extração ou digestão ácida para solubilizar os analitos da amostra (FARIÑAS *et al.*, 2016).

No sistema de introdução de amostra, a amostra é aspirada através de uma bomba peristáltica, chegando em um nebulizador onde será convertida em um fino aerossol e introduzida em uma câmara de nebulização, em que somente as gotículas menores serão direcionadas para o centro do plasma. Quando o aerossol da amostra entra no plasma, ela sofre processos de dessolvatação, vaporização e dissociação em átomos e íons, onde, ao retornarem do estado excitado para o estado fundamental, emitem radiação característica, de forma que o sinal será medido através de um detector (NELMS, 2005; NOVAES *et al.*, 2016; SKOOG *et al.*, 2006).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Desenvolver métodos analíticos para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano e essência alimentícia, utilizando técnicas quimiométricas como ferramentas para otimização dos processos no preparo das amostras para análise através do ICP OES, possibilitando também a aplicação dos métodos em amostras de fertilizantes e outros tipos de alimentos.

4. Otimização de um método analítico utilizando ácidos diluídos para extração de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano coletadas em Aracaju, Sergipe, Brasil

4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Otimizar o processo de extração de constituintes inorgânicos utilizando bloco digestor fechado para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de solos urbanos de Aracaju;
- ✓ Avaliar a exatidão e precisão do método analítico para validação através das análises de material de referência certificado e comparação com o método oficial da EPA;
- ✓ Aplicar o método de extração desenvolvido em amostras de solo urbano em duas frações de profundidade, (0-20 e 20-40 cm);
- ✓ Avaliar os níveis de concentração dos elementos químicos nas amostras de solo por meio dos valores de referência de qualidade do solo (VRQs);
- ✓ Avaliar a textura dos solos nas duas frações de 0-20 e 20-40 cm de profundidade através da análise granulométrica, assim como a mobilidade dos elementos químicos;
- ✓ Determinar a base geoquímica da região para avaliar os índices de poluição do solo;
- ✓ Avaliar os índices de poluição do solo através do fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo);
- ✓ Identificar as fontes e características de contaminação por elementos tóxicos através da PCA e HCA.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados para as extrações dos analitos foram de grau analítico, sendo utilizado ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 65% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido clorídrico supra puro (HCl , 37% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha), peróxido de hidrogênio concentrado (H_2O_2 , 30% m m⁻¹, Merck, Darmstadt,

Alemanha) e ácido fluorídrico (HF 48% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) para o procedimento de digestão total. Foi utilizado água deionizada para preparo de todas as soluções e preparo das amostras.

As curvas de calibração externa para determinação multielementar simultânea foram preparadas através de padrões monoelementares Specsol® de 1000 mg L⁻¹ de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

Todas as vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO₃ 10% v v⁻¹), imersos por 24 horas e, em seguida, lavados com água deionizada, sendo secas à temperatura ambiente.

Todos os resíduos ácidos foram devidamente tratados para descarte e os resíduos sólidos como luvas nitrílicas, vidrarias, ponteiras de pipeta automática e fracos de plástico foram devidamente separados em recipientes adequados para descarte. Os resíduos das soluções de HNO₃ e HCl foram primeiramente diluídos e neutralizados para serem acondicionados em bombonas de politetrafluoretileno (PTFE) devidamente identificada disponibilizada pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Com relação aos resíduos de HF, inicialmente foram neutralizados com ácido bórico (H₃BO₃) e, em seguida, diluídos e acondicionado em bombonas. O recolhimento dessas bombonas e os resíduos sólidos foram feitos pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os frascos plásticos do tipo Falcon (Tubos de centrífuga) foram devidamente descontaminados para posterior reutilização, com o objetivo de reduzir a grande quantidade desse resíduo gerado e minimizar gastos. Os frascos, que foram danificados e contaminados, foram devidamente descartados.

4.2.2. Instrumentação

As soluções e amostras foram preparadas, utilizando água deionizada produzida através de um Ultra-purificador de água de marca Millipore, modelo Milli-Q Plus ZD5211584, (Millipore, EUA).

O procedimento de extração dos constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano foi otimizado utilizando um equipamento de bloco digestor fechado com controle de temperatura equipado com quinze frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com tampas de rosca (marca TECHNICAL, modelo TE007 A, São Paulo, Brasil).

As análises foram realizadas por um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial (modelo 720, View Pro, Agilent Technologies, Penang, Malaysia) para determinação multielementar simultânea dos analitos Al (I) 396,152 nm, As (I) 193,696 nm, Ca (II) 318,127 nm, Cd (II) 214,439 nm, Co (II) 230,786 nm, Cr (II) 205,560 nm, Cu (I) 324,754 nm, Fe (II) 238,204 nm, K (I) 766,491 nm, Mg (II) 279,553 nm, Mn (II) 257,610 nm, Mo (II) 203,846 nm, Na (I) 588,995 nm, Ni (II) 231,604 nm, P (I) 213,618 nm, Pb (II) 220,353 nm, S (I) 181,972 nm, Sb (I) 206,834 nm, Sr (II) 421,552 nm, U (II) 385,957 nm, V (II) 311,070 nm e Zn (I) 213,857 nm, sendo que, (I) referente a linha atômica e (II) para linha iônica.

Foi utilizado o gás argônio como o gás de nebulização e formação do plasma, com pureza mínima de 99,9999% (White Martins, São Paulo, Brasil). Todos os parâmetros e características de operação estabelecidas estão apresentadas na [Tabela 7](#).

Tabela 7. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial.

Parâmetros	Características
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão de gás no plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	0,8
Tipo de nebulizador	OneNeb
Câmara de nebulização	Concêntrica
Replicatas	3
Diâmetro do tubo injetor (mm)	2,4
Tempo de integração do sinal (s)	1,0

4.2.3. Coleta e pré-tratamento das amostras de solos urbanos de Aracaju

As amostras de solo urbano foram coletadas em manhãs ensolaradas no município de Aracaju, Sergipe, Brasil. Foram coletados 22 pontos em duas frações, a fração (S) de 0 a 20 cm de profundidade e a fração (F) de 20 a 40 cm de profundidade, totalizando 43 amostras. No ponto 21 somente a fração S foi coletada, pois, a fração F estava bem compactada, dificultando a introdução do trado. As coletas das amostras 1S, 1F, 2S, 2F, 3S, 3F, 4S, 4F, 5S, 5F, 6S, 6F, 7S, 7F, 8S, 8F, 9S, 9F, 10S, 10F, 11S, 11F, 12S, 12F, 13S

e 13F, foram realizadas em 01 de Agosto de 2019, durante o dia, com temperatura média de 23,5 °C, umidade relativa do ar de 80%, velocidade do vento de 2,3 m s⁻¹ (INMET, 2019) e as amostras 14S, 14F, 15S, 15F, 16S, 16F, 17S, 17F, 18S, 18F, 19S, 19F, 20S, 20F, 21S, 22S e 22F foram coletadas em 11 de Fevereiro de 2020, durante o dia, com temperatura média de 29,2 °C, umidade relativa do ar de 61%, velocidade do vento de 3,2 m s⁻¹ (INMET, 2020).

As amostras de solos urbanos foram coletadas em diversas áreas localizadas em bairros do município de Aracaju – SE (Figura 5), como praças, terrenos abandonados, áreas de lazer, pistas de caminhada, áreas comerciais, áreas residenciais e próximo de grandes avenidas. A Figura 5 mostra o mapa de localização dos 22 pontos amostrais. A descrição das coordenadas geográficas e das áreas de amostragem estão apresentadas na Tabela 8.

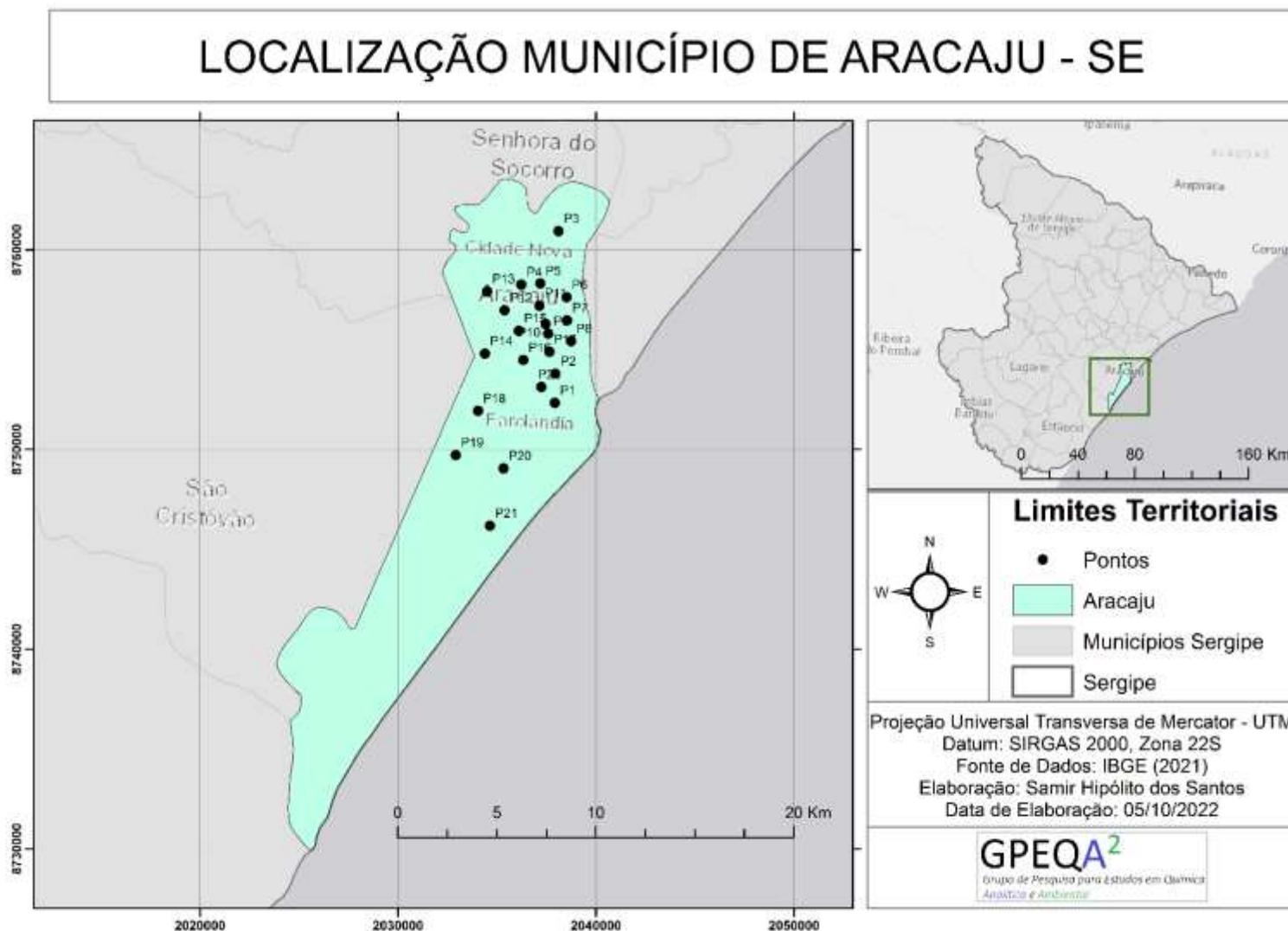


Figura 5. Mapa da Localização dos 22 pontos amostrais de solo urbano na cidade de Aracaju (Autoria própria).

Tabela 8. Pontos de coleta de solo urbano no município de Aracaju e as suas respectivas coordenadas Geográficas.

Ponto	Bairros	Coordenadas Geográficas		Descrição da área
		Latitude (S)	Longitude (W)	
P1	Farolândia	10°57'35.4016"	37°3'15.4224"	Parque ecológico, área residencial, moderada densidade de tráfego de veículos.
P2	Jardins	10°56'49.2869"	37°3'16.7513"	Parque ecológico, área residencial, baixa densidade de tráfego de veículos.
P3	Porto Dantas	10°53'3.7"	37°3'22.4"	Parque ecológico e zoológico, área residencial de alta densidade e comercial nas proximidades.
P4	Siqueira Campos	10°54'30.8808"	37°4'18.4609"	Praça de lazer, área residencial e comercial de baixa densidade, nas proximidades do centro.
P5	Getúlio Vargas	10°54'27.5589"	37°3'47.9349"	Praça, comércio de baixa densidade e residencial, nas proximidades do centro.
P6	Centro	10°54'47.4636"	37°3'4.3099"	Praça, área com alta densidade comercial, escolas nas proximidades, alta densidade de tráfego veicular.
P7	São José	10°55'24.0855"	37°3'1.8669"	Praça, área residencial e comercial, nas proximidades de escolas e hospital, baixa densidade veicular.
P8	13 de Julho	10°55'56.7768"	37°2'53.6821"	Área de lazer, pista de caminhada e quadras de esportes, nas proximidades de manguezal, residências e alto tráfego.
P9	Salgado Filho	10°55'46.4948"	37°3'31.3012"	Praça, área residencial, nas proximidades de escola e universidade, moderada densidade veicular.
P10	Suíssa	10°55'31.3535"	37°3'36.3913"	Área residencial, nas proximidades de praça, baixo tráfego veicular.
P11	Cirurgia	10°55'2.8002"	37°3'47.5949"	Área residencial e de baixo comércio, moderado tráfego veicular.
P12	América	10°55'12.6985"	37°4'43.5219"	Praça, área residencial, baixo tráfego veicular, nas proximidades de grande avenida.
P13	Novo Paraíso	10°54'44.2245"	37°5'13.2745"	Praça, área residencial, baixo tráfego veicular, nas proximidades de grande avenida, rodoviária intermunicipal e estadual e comércio.
P14	Jabutiana	10°56'22.7554"	37°5'11.9749"	Área de alta densidade residencial, nas proximidades de rio.
P15	Ponto Novo	10°55'44.2541"	37°4'19.196"	Área residencial e de alta densidade comercial, alto tráfego veicular, nas proximidades de uma das principais avenidas.
P16	Luzia	10°56'30.0439"	37°4'9.6088"	Área residencial, moderado tráfego veicular.
P17	Grageru	10°56'15.1611"	37°3'27.9289"	Praça ao lado de escola, área de alta densidade residencial e densidade comercial moderada, moderado tráfego.
P18	São Conrado	10°57'53.9685"	37°5'18.7438"	Área residencial, nas proximidade de mangue e conexão para grande avenida com alta densidade de tráfego.
P19	Santa Maria	10°59'5.4501"	37°5'51.4018"	Área com alta densidade residencial, nas proximidade de grande avenida e aeroporto.
P20	Aeroporto	10°59'23.0002"	37°4'33.3696"	Praça, moderada densidade residencial, próximo ao aeroporto, baixo tráfego veicular.
P21	Aruana	11°0'54.7788"	37°4'50.8335"	Área com densidade residencial baixa, baixo tráfego veicular, localizada no litoral, próximo de praias.
P22	Inácio Barbosa	10°57'11.4"	37°3'38.5"	Praça, área residencial, próximo de mangue, conexão com grande avenida com moderado tráfego veicular.

As amostras foram coletadas, utilizando um Trado Holandês inox com ponteira de 20 cm de comprimento. No momento da coleta, foi feita a limpeza da superfície dos pontos escolhidos, eliminando folhas, galhos e pedras, onde, em seguida, foi feito a introdução do trado a 20 cm de profundidade para coleta da fração de 0 a 20 cm de profundidade (fração S). Para a fração de 20 a 40 cm de profundidade (fração F), o trado foi introduzido novamente no mesmo ponto, onde já tinha sido retirada a fração de 0 a 20 cm.

A coleta das amostras de solo urbano foi realizada conforme os procedimentos adaptado de [Liu et al., 2020](#) e [Brtnický et al., 2019](#). Em cada área de amostragem, foram coletadas três subamostras com distâncias representativas de acordo com o tamanho da área de coleta e misturadas, formando uma única amostra representativa, com uma quantidade em torno de 0,5 a 1 kg de amostra. A [Figura 6](#) mostra os pontos amostrais P1, P2 e P3, da coleta de solo urbano no município de Aracaju, Sergipe.

Em seguida, o material coletado de solo foi transferido para sacos plásticos esterilizados e devidamente armazenados para posterior preparo e análise química. As amostras de solo foram secas no laboratório à temperatura ambiente por uma semana com os sacos plásticos mantidos abertos. Depois da secagem, as amostras foram devidamente desfragmentadas e peneiradas em malha menor que 2,0 mm, separando restos de folhas, galhos e pedras. Por fim, as amostras foram transferidas para sacos plásticos esterilizados fechados e armazenados para posterior extração ácida dos analitos e análise por ICP OES.



Figura 6. Fotos dos pontos amostrais P1, P2 e P3 de solo urbano do município de Aracaju, Sergipe.

4.2.4. Procedimento de digestão total em amostras de solos urbanos

Foi realizado o procedimento de digestão total da EPA 3052 adaptado para comparação como o método de extração otimizado. Cerca de 0,2500 ($\pm 0,0001$) g de amostra de solo urbano foi transferido para frascos de politetrafluoretileno (PTFE), usando uma balança analítica. Em seguida foram adicionados 4,0 mL de HNO₃ 65% m m⁻¹, 2,0 mL de HF 48% m m⁻¹ e 4,0 mL de água deionizada, totalizando um volume final de 10 mL no frasco reacional. Depois, os frascos foram fechados e submetidos a aquecimento em bloco digestor a uma temperatura de 180 °C, durante um tempo de 120 minutos.

Após a finalização do processo de aquecimento, foi aguardado o resfriamento dos frascos e, em seguida a solução foi transferida quantitativamente, para tubos de centrífuga, adicionado-se 3,0 mL de ácido bórico (H₃BO₃ 4% m v⁻¹) para neutralização dos íons fluoretos e aferindo-se para 20 mL com água deionizada. Os tubos tipo falcon foram armazenados para posterior determinação de seus constituintes inorgânicos por ICP OES. Este procedimento foi aplicado nas amostras de 0 a 20 cm de profundidade 1S e 3S para comparação e avaliação da exatidão do método de extração otimizado. Estas amostras foram escolhidas por apresentarem cores mais escuras, característica de maior quantidade de matéria orgânica.

4.2.5. Procedimento de extração em amostras de solos urbanos

Cerca de 0,5000 ($\pm 0,0001$) g de amostra de solo urbano foi transferido para frascos de politetrafluoretileno (PTFE), usando uma balança analítica (modelo AUW 220, Shimadzu, Japão). Em seguida, foram adicionados 0,865 mL de HNO₃ 65% m m⁻¹ [HNO₃: 2,5 mol L⁻¹], 0,416 mL de HCl 37% m m⁻¹ [HCl: 1,0 mol L⁻¹] e 3,72 mL de água deionizada, totalizando um volume final de 5,0 mL no frasco reacional. Depois, os frascos foram fechados e submetidos a aquecimento em bloco digestor a uma temperatura de 180 °C durante um tempo de 120 minutos.

Após a finalização do processo de aquecimento, foi aguardado o resfriamento dos frascos e, em seguida, a solução foi transferida quantitativamente para tubos de centrífuga e avolumados para 15 mL com água deionizada. Os tubos tipo falcon foram devidamente armazenados para posterior determinação de seus constituintes inorgânicos por ICP OES.

Este procedimento utilizado foi o experimento otimizado através planejamento Doehlert (Experimento 1) e, utilizado nas análises dos materiais de referência certificado (CRM) para avaliação da precisão e exatidão do método, assim como, na aplicação das amostras coletadas.

4.2.6. Controle de qualidade

A precisão e exatidão do método proposto foram avaliadas através das análises de seis materiais de referência certificados (CRM) de Solo arenoso (BCR 142 - Trace Elements in a Light Sandy Soil), Rocha fosfática marroquina natural (fosforita) (BCR 032 - Natural Moroccan Phosphate Rock (Phosphorite), Rocha fosfática da Florida (NIST SRM 120c - Florida Phosphate Rock), Rocha fosfática ocidental (NIST SRM 694 - Western Phosphate Rock), Elementos traço em fertilizantes multi-nutrientes (NIST SRM 695 - Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer) e Solo de Montana (NIST SRM 2710a - Montana I Soil).

Todas as amostras foram preparadas em triplicata, incluindo triplicatas da solução do branco analítico dos reagentes, para cada dia de preparo das amostras, visando o controle de qualidade.

4.2.7. Planejamento experimental

O processo de extração dos constituintes inorgânicos, utilizando bloco digestor, foi otimizado, utilizando o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} como etapa de triagem e a utilização do planejamento Doehlert para otimização final, sendo definidas as melhores condições. A amostra de solo urbano 3S foi a escolhida para ser utilizada em todas as etapas da otimização, sendo a amostra que, visualmente e pela sua textura, aparentava maior carga orgânica. O conceito de função da resposta múltipla foi utilizado para avaliar os planejamentos. Todos os dados obtidos do planejamento experimental foram tratados através do *software Statistica 10.0* (Soft, Tulsa, USA). Todos os experimentos foram realizados de forma aleatória.

Foram escolhidos, como fatores independentes para etapa de triagem, a concentração de ácido nítrico ($[\text{HNO}_3]$ mol L^{-1}), concentração de ácido clorídrico ($[\text{HCl}]$ mol L^{-1}), concentração do peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ % m m^{-1}), temperatura de aquecimento e tempo de extração. Cinco pontos centrais foram feitos para a estimativa

do erro experimental e avaliação da curvatura. Os fatores e os domínios experimentais escolhidos se encontram na [Tabela 9](#). O conceito de função da resposta múltipla (RM) foi utilizado como resposta pelo somatório da normalização das concentrações individuais dos elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, V e Zn, criando uma resposta global para avaliar simultaneamente o planejamento experimental.

Tabela 9. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

Variáveis	Valor mínimo	Ponto central	Valor máximo
	(-)	(0)	(+)
[HNO ₃] mol L ⁻¹	1,0	2,5	4,0
[HCl] mol L ⁻¹	0,0	0,5	1,0
[H ₂ O ₂] % m m ⁻¹	0,0	1,5	3,0
Temperatura de aquecimento / °C	160	170	180
Tempo de digestão / min	60	90	120

As variáveis concentração de ácido nítrico ([HNO₃] mol L⁻¹) e concentração de ácido clorídrico ([HCl] mol L⁻¹) foram as mais significativas no processo de extração dos analitos do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} . Desta forma, um planejamento Doehlert foi utilizado para obtenção das condições críticas e otimização das melhores condições. Os fatores e os domínios experimentais avaliados se encontram na [Tabela 10](#).

Tabela 10. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento Doehlert, valores reais e codificados.

Variáveis	Valores codificados/Reais				
	(-1,0)	(-0,5)	(0)	(+0,5)	(+1,0)
[HCl] mol L ⁻¹	0,0	0,25	0,5	0,75	1,0
	Valores codificados/Reais				
	(-0,866)		(0)		(+0,866)
[HNO ₃] mol L ⁻¹	1,0		2,5		4,0

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Otimização das condições experimentais utilizando bloco digestor fechado

O processo de extração dos constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano foi otimizado, utilizando inicialmente, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} de dois níveis como triagem. A [Tabela 11](#) mostra a matriz de dados do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , os valores codificados, valores reais, valores encontrados em (mg kg^{-1}) e a resposta múltipla (MR). Cinco pontos centrais (PC) foram utilizados para estimativa do erro experimental e avaliação da curvatura.

Através das concentrações dos elementos determinados por ICP OES, foi feita a normalização das respostas individuais de cada elemento e o somatório das mesmas para cada experimento, resultando na resposta múltipla (RM), como mostrado na equação (1):

$$MR = \frac{Conc.Al}{Conc.Máx.Al} + \frac{Conc.Ca}{Conc.Máx.Ca} + \frac{Conc.Cr}{Conc.Máx.Cr} + \frac{Conc.Cu}{Conc.Máx.Cu} + \frac{Conc.K}{Conc.Máx.K} + \frac{Conc.Mg}{Conc.Máx.Mg} + \frac{Conc.Mn}{Conc.Máx.Mn} + \frac{Conc.Na}{Conc.Máx.Na} + \frac{Conc.P}{Conc.Máx.P} + \frac{Conc.S}{Conc.Máx.S} + \frac{Conc.V}{Conc.Máx.V} + \frac{Conc.Zn}{Conc.Máx.Zn} \quad (1)$$

Tabela 11. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , em mg kg^{-1} .

Experimentos	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	[HCl] (mol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (% m m ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Al 396.152	Ca 318.127	Cr 206.158	Cu 324.754	Fe 234.350	K 766.491	Mg 279.800	Mn 259.372	Na 589.592	P 213.618	S 181.972	V 311.837	Zn 213.857	RM
1	-1 (1,0)	-1 (0,0)	-1 (0,0)	-1 (160)	+1 (120)	11038	386	15,6	2,24	7209	479	124	16,1	43,2	75,2	92,6	17,6	8,97	7,77
2	+1 (4,0)	-1 (0,0)	-1 (0,0)	-1 (160)	-1 (60)	12440	349	20,9	3,20	9461	793	162	20,3	58,9	97,4	98,8	32,1	9,84	9,67
3	-1 (1,0)	+1 (1,0)	-1 (0,0)	-1 (160)	-1 (60)	12387	370	25,2	3,48	9999	719	160	23,2	52,8	104,7	105,0	34,3	10,08	10,17
4	+1 (4,0)	+1 (1,0)	-1 (0,0)	-1 (160)	+1 (120)	12709	343	29,6	3,66	10060	1249	234	28,0	104,3	103,8	99,5	34,9	11,43	11,45
5	-1 (1,0)	-1 (0,0)	+1 (3,0)	-1 (160)	-1 (60)	8108	396	13,7	2,24	7080	333	112	16,1	30,7	72,4	96,6	17,5	8,39	7,25
6	+1 (4,0)	-1 (0,0)	+1 (3,0)	-1 (160)	+1 (120)	12703	353	26,0	3,60	9774	1219	225	23,0	104,6	108,1	105,8	34,8	11,57	11,20
7	-1 (1,0)	+1 (1,0)	+1 (3,0)	-1 (160)	+1 (120)	12652	343	27,7	3,39	9610	1190	228	25,9	96,5	102,4	95,7	29,5	11,47	10,91
8	+1 (4,0)	+1 (1,0)	+1 (3,0)	-1 (160)	-1 (60)	12525	348	24,4	3,53	9702	955	188	23,5	70,8	101,3	101,8	33,8	10,47	10,41
9	-1 (1,0)	-1 (0,0)	-1 (0,0)	+1 (180)	-1 (60)	9672	358	13,9	1,93	6999	425	109	14,6	37,3	67,7	83,8	16,8	8,15	7,04
10	+1 (4,0)	-1 (0,0)	-1 (0,0)	+1 (180)	+1 (120)	12710	342	27,8	3,62	9527	1495	252	22,7	143,0	102,8	102,4	35,2	11,46	11,63
11	-1 (1,0)	+1 (1,0)	-1 (0,0)	+1 (180)	+1 (120)	12727	368	34,5	3,85	10581	1614	275	26,1	154,1	115,8	110,9	38,5	12,44	12,75
12	+1 (4,0)	+1 (1,0)	-1 (0,0)	+1 (180)	-1 (60)	12622	340	30,9	3,43	9805	1122	206	27,6	94,0	100,0	101,2	34,7	10,88	11,06
13	-1 (1,0)	-1 (0,0)	+1 (3,0)	+1 (180)	+1 (120)	12428	368	20,7	2,60	7852	593	138	17,9	58,4	84,9	97,9	22,0	9,60	8,71
14	+1 (4,0)	-1 (0,0)	+1 (3,0)	+1 (180)	-1 (60)	12622	343	24,4	3,41	9458	1129	208	21,5	95,1	103,0	102,1	32,5	10,63	10,61
15	-1 (1,0)	+1 (1,0)	+1 (3,0)	+1 (180)	-1 (60)	12544	367	28,2	3,54	9698	1134	214	25,8	86,7	105,4	109,4	30,9	11,09	11,03
16	+1 (4,0)	+1 (1,0)	+1 (3,0)	+1 (180)	+1 (120)	12735	347	32,4	3,71	9402	1629	272	28,8	163,0	106,7	100,9	35,6	12,06	12,36
(PC) 17	0 (2,5)	0 (0,5)	0 (1,5)	0 (170)	0 (90)	12615	360	26,9	3,68	10067	1145	213	24,4	89,8	103,5	104,8	34,0	11,84	11,11
(PC) 18	0 (2,5)	0 (0,5)	0 (1,5)	0 (170)	0 (90)	12666	355	27,9	3,53	10088	1177	215	22,9	98,1	107,2	99,6	34,4	12,75	11,18
(PC) 19	0 (2,5)	0 (0,5)	0 (1,5)	0 (170)	0 (90)	12685	367	29,9	3,67	10593	1250	229	24,3	106,2	111,0	110,6	38,1	11,83	11,71
(PC) 20	0 (2,5)	0 (0,5)	0 (1,5)	0 (170)	0 (90)	12612	352	25,5	3,36	9796	1126	219	23,5	92,3	100,9	102,7	33,3	10,83	10,79
(PC) 21	0 (2,5)	0 (0,5)	0 (1,5)	0 (170)	0 (90)	12578	359	26,4	3,35	9751	1105	214	23,0	90,6	100,5	100,0	32,9	10,70	10,73

Através dos dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , foi gerado o gráfico de Pareto (Figura 7), utilizando a resposta múltipla como resposta do sistema para avaliar os fatores escolhidos no processo de extração e suas possíveis interações. No gráfico de Pareto, as barras representam a magnitude dos contrastes padronizados das variáveis e suas interações e a linha vertical representa o valor de $p = 0,05$, estatisticamente significativo para um nível de 95% de confiança.



Figura 7. Gráfico de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

O gráfico de Pareto mostrou que os fatores principais, concentração de ácido clorídrico ($[HCl]$ mol L⁻¹) e concentração de ácido nítrico ($[HNO_3]$ mol L⁻¹), apresentaram maior efeito significativo com sinal positivo, sugerindo que dentro do domínio experimental estudado, maiores níveis de $[HCl]$ e $[HNO_3]$ podem aumentar a eficiência do processo de extração dos analitos nas amostras. Como pode ser observado também, a interação entre $[HNO_3]*[HCl]$ mostrou efeito significativo com sinal negativo,

provavelmente em uma redução da concentração de HNO_3 e aumento da concentração de HCl , dentro do domínio experimental estudado.

Os fatores principais tempo e temperatura de extração apresentaram efeitos significativos com sinais positivos, porém, com menores magnitudes do que os fatores principais $[\text{HCl}]$ e $[\text{HNO}_3]$ e a interação $[\text{HNO}_3]*[\text{HCl}]$. O fator principal concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ % m m⁻¹) não apresentou efeito significativo, mostrando que dentro do domínio experimental estudado, ao utilizar um menor ou maior nível de H_2O_2 , não influencia no processo de extração dos analitos de forma significativa na amostra de solo.

O gráfico de Pareto também mostrou que a Curvatura apresentou efeito significativo com sinal positivo. Dessa forma, um teste de Curvatura foi aplicado para confirmar a informação do gráfico de Pareto, através da equação (2):

$$\text{Curvatura} = (M \text{ Ex}_{\text{PFF}}) - (M \text{ Ex}_{\text{PC}}) \quad (2)$$

$$\text{Curvatura} = (10,25) - (11,10)$$

$$\text{Curvatura} = -0,85$$

em que, $(M \text{ Ex}_{\text{PFF}})$ é a média das respostas dos experimentos do planejamento fatorial fracionário e $(M \text{ Ex}_{\text{PC}})$ é a média das respostas dos pontos centrais. Através da equação (2), mostrou-se que $\text{Curvatura} < 0$, com isso, à uma condição de máximo na região do ponto central, sugerindo que o modelo matemático não é ajustado ao modelo linear do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

O modelo matemático do planejamento pode ser avaliado através da análise da variância (ANOVA) (Tabela 12), por meio do valor-p para a falta de ajuste, onde o valor obtido de $p = 0,013$ foi menor do que o 0,05 apresentando falta de ajuste significativa, para um nível de 95% de confiança.

Tabela 12. Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

Fator	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor - F	Valor - p
(1)[HNO ₃] mol L ⁻¹	10,17	1	10,17	66,34	0,00124
(2)[HCl] mol L ⁻¹	16,53	1	16,53	107,9	0,00049
(3)[H ₂ O ₂] % m m ⁻¹	0,057	1	0,057	0,372	0,575
(4)Temperatura / °C	2,514	1	2,514	16,41	0,015
(5)Tempo / min	5,673	1	5,673	37,02	0,0037
1 x 2	8,871	1	8,871	57,89	0,0016
1 x 3	0,022	1	0,022	0,142	0,726
1 x 4	0,016	1	0,016	0,107	0,760
1 x 5	0,0036	1	0,0036	0,024	0,885
2 x 3	0,356	1	0,356	2,320	0,202
2 x 4	0,294	1	0,294	1,916	0,238
2 x 5	0,00014	1	0,00014	0,0009	0,978
3 x 4	0,016	1	0,016	0,104	0,763
3 x 5	0,194	1	0,194	1,269	0,323
4 x 5	0,218	1	0,218	1,423	0,299
Falta de ajuste	2,777	1	2,777	18,12	0,013
Erro puro	0,61	4	0,153		
Total SS	48,32	20			

Como mostrado no gráfico de Pareto, os fatores principais [HCl] e [HNO₃] e a interação dos dois foram os mais significativos no processo de extração dos analitos, com maior magnitude, respectivamente. Desta forma, o fator concentração de ácido clorídrico ([HCl] mol L⁻¹) e concentração de ácido nítrico ([HNO₃] mol L⁻¹) foram escolhidos para otimização através do planejamento Doehlert como metodologia de superfície de resposta. O fator concentração de peróxido de hidrogênio ([H₂O₂] % m m⁻¹), como não foi significativo para o processo de extração, foi escolhido o menor nível dentro do domínio experimental. Os fatores principais tempo e temperatura de extração apresentaram menores efeitos significativos positivos, no entanto, foram escolhidos o maior nível dentro do domínio experimental para garantir maior eficiência de extração dos analitos, já que serão feitas análises em diferentes tipo de solo urbano.

Diante disso, um planejamento Doehlert de dois fatores foi utilizado para otimizar simultaneamente as variáveis mais significativas do processo de extração dos analitos em amostras de solo urbano. Sendo assim, foram utilizadas como variáveis do planejamento, a concentração de ácido clorídrico ([HCl] mol L⁻¹) e concentração de ácido nítrico ([HNO₃] mol L⁻¹), na ordem de maior significância do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} . A variável concentração de peróxido de hidrogênio ([H₂O₂] % m m⁻¹) não apresentou

efeito significativo, sendo utilizado o menor nível (0,0%) de $[H_2O_2]$ como avaliado anteriormente. Desta forma não foi utilizado H_2O_2 . O tempo de extração e temperatura de extração utilizados nos experimentos foram de 120 minutos e 180 °C, respectivamente, como avaliado pelo gráfico de Pareto.

Para obter a melhor condição e maior eficiência do processo de extração dos constituintes inorgânicos utilizando bloco digestor fechado, foi aplicado um planejamento Doehlert, como mostrado na [Tabela 13](#), utilizando a amostra 3S para otimização. Foi utilizado o conceito de função da resposta múltipla (RM) como resposta, usando a [equação \(1\)](#) para normalização das concentrações individuais dos elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, V e Zn. A [Tabela 13](#) mostra a matriz de planejamento Doehlert, os valores codificados, valores reais, valores encontrados em ($mg\ kg^{-1}$) e a resposta múltipla (RM). Os experimentos foram realizados de forma aleatória e três pontos centrais (PC) foram utilizados para estimativa do erro experimental. A [Tabela 13](#) mostra que o experimento 1 apresentou maior valor de resposta múltipla. O experimento 2 e os experimentos do ponto central 7, 8 e 9 também apresentaram valores de resposta múltipla próximos do experimento 1.

Tabela 13. Matriz do planejamento Doehlert.

Experimentos	[HCl] mol L ⁻¹	[HNO ₃] mol L ⁻¹	Al mg kg ⁻¹	Ca mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	K mg kg ⁻¹	Mg mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Na mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	S mg kg ⁻¹	V mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	RM
1	+1,0 / (1,0)	0,0 / (2,5)	28528	342	34,99	3,15	12093	1373	292	31,8	94,3	105	99,0	34,1	12,3	12,7
2	+0,5 / (0,75)	+0,866 / (4,0)	28486	338	30,89	2,99	11595	1339	292	31,3	89,3	103	97,1	33,4	11,7	12,3
3	-1,0 / (0,0)	0,0 / (2,5)	26826	365	27,84	3,13	12243	1181	259	25,6	73,7	110	104	34,4	11,6	11,9
4	-0,5 / (0,25)	-0,866 / (1,0)	21798	356	25,81	3,01	10940	1004	222	23,2	60,3	95,4	86,4	26,3	10,5	10,4
5	+0,5 / (0,75)	-0,866 / (1,0)	26349	339	29,46	3,05	11795	1248	272	26,0	78,3	103	95,9	32,7	11,1	11,7
6	-0,5 / (0,25)	+0,866 / (4,0)	27414	328	29,25	2,92	11390	1280	280	27,0	85,1	101	95,6	33,1	11,1	11,8
(PC)7	0,0 / (0,5)	0,0 / (2,5)	28533	353	28,14	3,13	11956	1342	290	28,5	86,7	108	100	33,7	11,6	12,3
(PC)8	0,0 / (0,5)	0,0 / (2,5)	28412	358	30,39	3,27	11920	1340	292	31,1	87,4	108	100	36,0	11,9	12,6
(PC)9	0,0 / (0,5)	0,0 / (2,5)	28346	356	31,67	3,11	11813	1296	288	28,9	82,6	106	104	33,8	11,7	12,4

(): Valores reais; RM: Resposta múltipla.

Foi gerado o gráfico de superfície de resposta, como apresentado na [Figura 8](#), a partir dos dados obtidos do planejamento Doehlert, utilizando a função resposta múltipla como resposta do sistema. Na [Figura 8](#), é possível observar que, para um ajuste onde há um aumento da concentração de [HCl], é obtida uma melhor resposta em uma região de máximo da superfície de resposta. Observando um ajuste onde há um aumento da concentração de [HNO₃], a partir de 3,0 mol L⁻¹, pode ocorrer a diminuição da resposta, tendendo para uma região de mínimo.

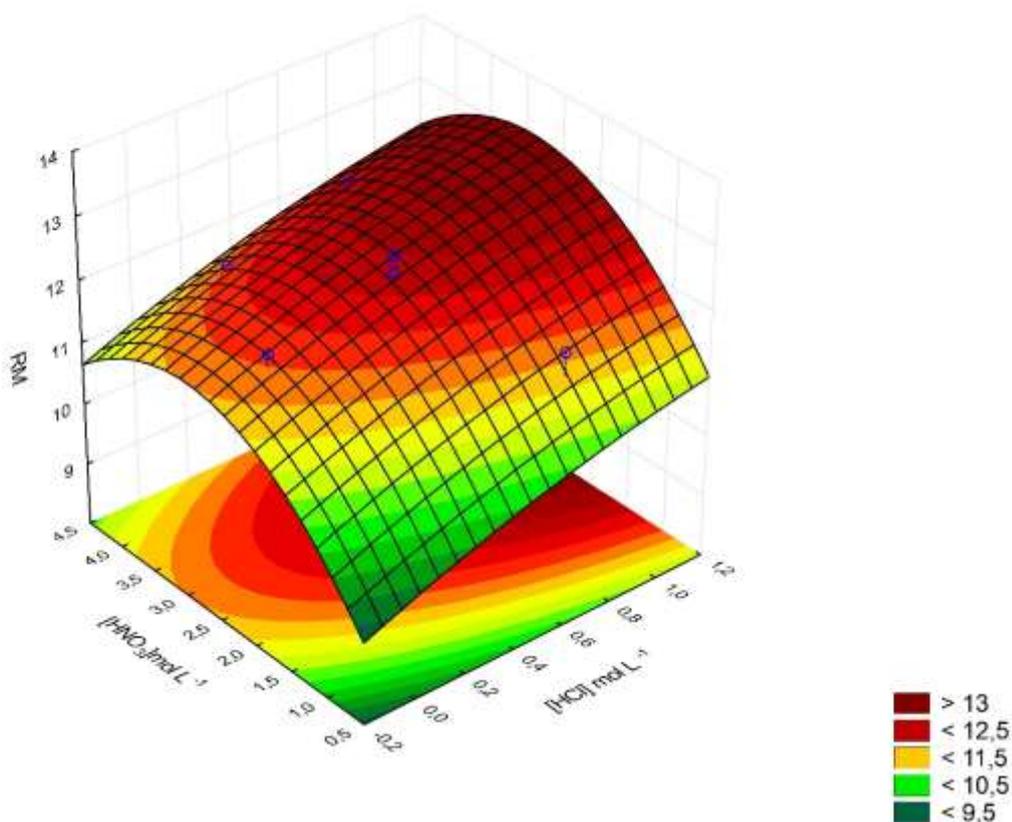


Figura 8. Gráfico de superfície de resposta.

Para melhor visualização das condições ótimas experimentais, foi gerado o gráfico de contorno, mostrado na [Figura 9](#), onde, usando o critério de inspeção visual do gráfico de contorno gerado pelo planejamento Doehlert, pode-se observar que, para um ajuste de 1,0 mol L⁻¹ de HCl e 2,5 mol L⁻¹ de HNO₃, foi obtida uma melhor resposta próxima da região de máximo do modelo gerado, representando o experimento 1.

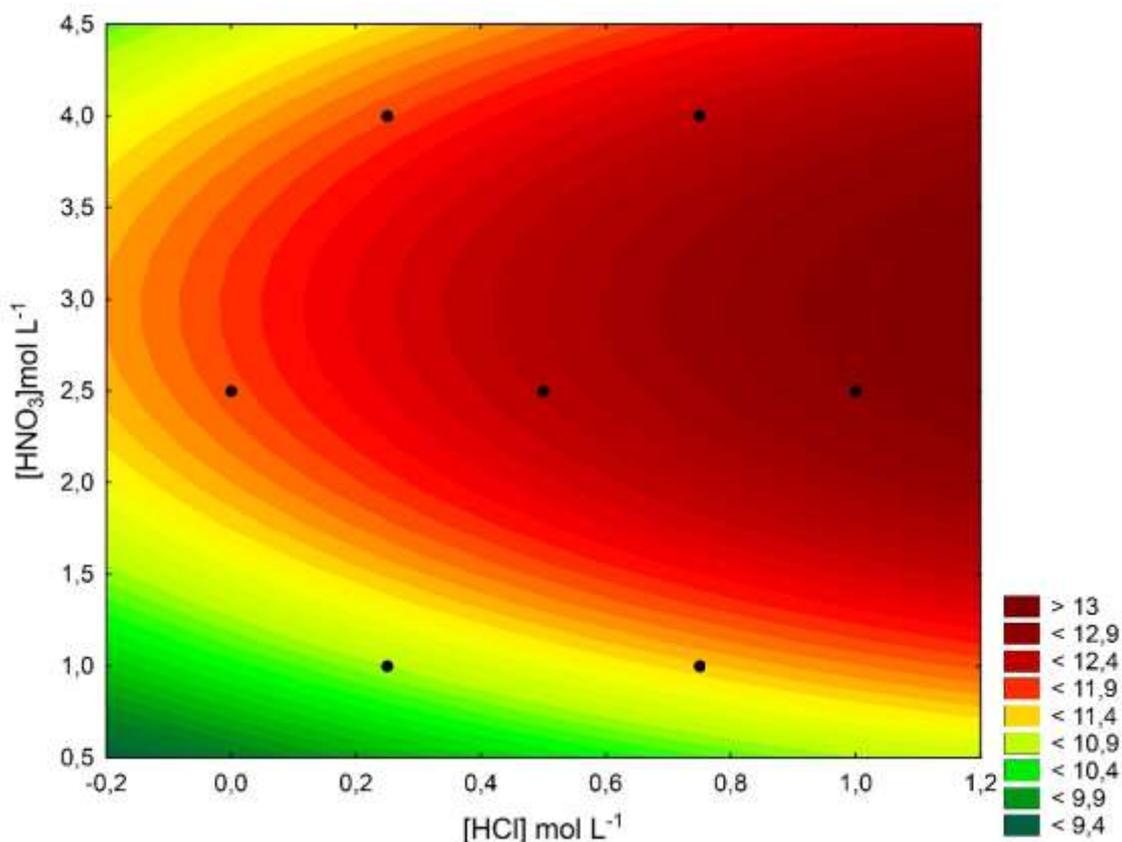


Figura 9. Gráfico de contorno.

Através dos dados gerados pelo planejamento Doehlert, foram obtidos os valores críticos das condições experimentais, como mostrado na [Tabela 14](#). O valor crítico obtido para o fator [HCl], foi de 2,05 mol L⁻¹, sendo acima do valor máximo observado do domínio experimental. No entanto o valor crítico obtido para o fator [HNO₃], foi de 2,95 mol L⁻¹, dentro do domínio experimental estudado.

Os valores máximos de concentração do domínio experimental utilizados no planejamento, de [HCl] e [HNO₃], já leva em consideração os limites de acidez residual para o equipamento de ICP OES nas análises. Dessa forma, um novo planejamento, com concentrações de [HCl] maiores, como prevê o valor crítico, não seria viável. Além disso, soluções de ácidos mais concentradas podem ocasionar na alteração das características

do aerossol e condições de excitações no plasma, interferindo na redução da intensidade do sinal analítico. Tendo em vista os limitantes da técnica a ser utilizada e junto com os conceitos da química verde, o experimento 1 apresentou melhores condições de máxima resposta diante dos demais experimentos, além de suas condições próximas das condições críticas. Logo, o presente trabalho estabeleceu, como condição experimental, a concentração de 1,0 mol L⁻¹ de [HCl], 2,5 mol L⁻¹ de [HNO₃], tempo de 120 minutos e temperatura de 180 °C, representando o experimento 1, do planejamento Doehlert.

Tabela 14. Valores de mínimo, máximo e críticos das condições experimentais.

Fator	Mínimo observado	Valores críticos	Máximo observado
[HCl] mol L ⁻¹	0,00	2,05	1,00
[HNO ₃]mol L ⁻¹	1,00	2,95	4,00

O ajuste e a qualidade do modelo matemático do planejamento Doehlert foi avaliado através da análise da variância (ANOVA), como mostrado na [Tabela 15](#). O ajuste do modelo foi avaliado por meio do valor-p para falta de ajuste, sendo obtido um valor-p de 0,134, maior do que p = 0,05, não apresentando falta de ajuste significativa para um nível de 95% de confiança. Sendo assim, mostra que o modelo é bem ajustado aos dados obtidos pelo planejamento Doehlert, sendo ajustado ao modelo quadrático, [equação \(3\)](#):

$$RM = 8,66 + 1,52[HCl] - 0,37[HCl]^2 + 2,15[HNO_3] - 0,36[HNO_3]^2 + 0 \quad (3)$$

Tabela 15. Análise da variância (ANOVA) para o planejamento Doehlert.

Fator	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor - F	Valor - p
(1)[HCl] mol L ⁻¹ (L)	0,992	1	0,992	38,49	0,025
[HCl] mol L ⁻¹ (Q)	0,010	1	0,010	0,400	0,592
(2)[HNO ₃]mol L ⁻¹ (L)	0,968	1	0,968	37,56	0,026
[HNO ₃]mol L ⁻¹ (Q)	1,436	1	1,436	55,72	0,017
Falta de ajuste	0,333	2	0,166	6,46	0,134
Erro puro	0,052	2	0,026		
Total	3,80	8			

Utilizando a [equação \(3\)](#) do modelo quadrático e substituindo com os valores críticos obtidos, é possível encontrar a resposta múltipla (RM) proposta pelo modelo como condição de ótimo:

$$RM = 8,66 + 1,52(2,05) - 0,37(2,05)^2 + 2,15(2,95) - 0,36(2,95)^2 + 0$$

$$RM = 13,4$$

O experimento 1 foi o escolhido como a melhor condição experimental, sendo obtido um RM = 12,7, como mostra na [Tabela 13](#), mostrando que não há grande diferença entre os dois valores de RM calculado com os valores críticos (RM =13,4) e o (RM = 12,7) determinado pelo experimento 1. Dessa forma, a eficiência do processo de extração dos constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano pode ser alcançada através das condições experimentais: concentração de 1,0 mol L⁻¹ de [HCl: 0,416 mL], 2,5 mol L⁻¹ de [HNO₃: 0,865 mL], mais 3,72 mL de água ultrapura, completando para um volume final de 5,0 mL no frasco reacional de PTFE, sendo aquecido por um tempo de 120 minutos e temperatura de 180 °C para uma massa de amostra de 0,5000 (±0,0001)g.

4.3.2. Parâmetros analíticos de desempenho

4.3.2.1. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram estabelecidos para as concentrações de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn (22 elementos), sendo calculados a partir da concentração equivalente de fundo (BEC) e da razão do sinal ruído (SBR), como definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [IUPAC, 1978], utilizando as seguintes equações:

$$SBR = \frac{I_{Pad} - I_{Branco}}{I_{Branco}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$BEC = \frac{C_{pad}}{SBR} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que, o BEC é a concentração equivalente de fundo; C_{Pad} é a concentração do padrão; SBR é a razão sinal-ruído; I_{Pad} e I_{Branco} são as intensidades das soluções padrão e do branco, respectivamente.

O limite de detecção (LoD) foi calculado através da razão sinal ruído igual a 3:1, sendo definido como a menor concentração medida pelo método analítico obtido. Dessa forma, o LoD neste trabalho foi calculado através da [equação \(6\)](#):

$$LoD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde, o desvio padrão relativo (RSD) foi obtido através de dez medidas da intensidade de soluções do branco analítico. O limite de quantificação (LoQ) foi calculado através da razão sinal ruído igual a 10:1, sendo definido como a menor concentração medida pelo método analítico com precisão e exatidão. Sendo assim, o LoQ foi calculado através da [equação \(7\)](#):

$$LoQ = \frac{10 \times BEC \times RSD}{100} \quad (\text{Eq. 7})$$

O método otimizado para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de solos urbanos apresentou limite de detecção (LoD) variando entre 0,004 (Sr) e 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (As), para os microelementos, e variou entre 0,07 (K) e 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (S) para os macroelementos. Para o limite de quantificação (LoQ), os valores obtidos variaram entre 0,01 (Sr) e 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (As), para os microelementos, e variou entre 0,2 (K) e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (S) para os macroelementos. Todos os valores de LoD e LoQ podem ser observados na [Tabela 16](#).

4.3.2.2. Precisão e exatidão

A precisão do método proposto foi expressa como desvio padrão relativo (RSD%) pela repetitividade das triplicatas das medidas das amostras, ou seja, definida pela a avaliação da proximidade das medidas repetidas de uma mesma amostra, sendo calculada através da [equação \(8\)](#):

$$\% \text{ RSD} = \frac{s}{m} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

em que, (s) é o desvio padrão e (m) é a média das concentrações obtidas.

Como mostrado na [Tabela 16](#), os valores de desvio padrão relativo (RSD, n=3) variaram entre 0,01 (U) e 10,1% (Cd), para os microelementos, e variou entre 0,12 (Ca) e 2,8% (P) para os macroelementos, mostrando que o procedimento de extração otimizado apresentou boa precisão com valores menores que 10,1% para análise em triplicatas das amostras (n=3).

A exatidão do método otimizado foi avaliada através das análises de seis materiais de referência certificados (CRMs) de Solo arenoso (BCR 142 - Trace Elements in a Light Sandy Soil), Rocha fosfática Marroquina natural (fosforita) (BCR 032 - Natural Moroccan Phosphate Rock (Phosphorite)), Rocha fosfática da Florida (NIST SRM 120c - Florida Phosphate Rock), Rocha fosfática ocidental (NIST SRM 694 - Western

Phosphate Rock), Elementos traço em fertilizantes multi-nutrientes (NIST SRM 695 - Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer) e Solo de Montana (NIST SRM 2710a - Montana I Soil). O cálculo de concordância entre os valores encontrados e os valores do material de referência certificados (CRM), foram obtidos através da [equação \(9\)](#):

$$\text{Concordância} = \frac{\text{Valor encontrado}}{\text{Valor certificado}} \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

A [Tabela 16](#) mostra os resultados das concordâncias encontradas nos seis materiais de referência certificados analisados, utilizando o procedimento de extração de constituintes inorgânicos desenvolvido, para determinação de 22 elementos: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn. Os resultados apresentados na [Tabela 16](#) mostraram boas concordâncias, variando entre $80,0 \pm 0,8\%$ (Mn) e $118,8 \pm 3,6\%$ (Pb) para os microelementos, e variou entre $85,8 \pm 0,5\%$ (Mg) e $110,8 \pm 0,4\%$ (S) para os macroelementos. Esses resultados mostraram que o método de extração de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano mostrou boa exatidão na determinação multielementar em seis tipos de CRMs, garantindo a qualidade e eficiência do método proposto.

Diante desses resultados, foi possível observar que a utilização de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ nas proporções otimizadas, sem fazer uso do HF para digestão total da amostra em matrizes com silicatos, se mostrou eficiente, com boa precisão e exatidão no processo de digestão das amostras em bloco digestor com sistema fechado. Contudo, o método analítico proposto mostrou também uma excelente varredura na determinação de 22 constituintes inorgânicos, simultaneamente através, das análises por ICP OES.

Tabela 16. Valores de concentração encontrados em seis CRMs, desvio padrão relativo (%RSD), concordância, LoD e LoQ, utilizando o procedimento de extração, usando ácidos diluídos em bloco digestor em sistema fechado e detecção por ICP OES.

Elementos	CRM	Valor Certificado	Valor encontrado	%RSD	Concordância %	LoD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	BCR 142/(cg g ⁻¹)	9,48 ^a	N.D.	N.D.	N.D.		
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	5,5 ± 0,6	4,56 ± 0,04	0,85	83,0 ± 0,7		
	NIST 120/(%)	1,3 ± 0,04	1,24 ± 0,03	2,1	95,1 ± 2,0	0,2	0,7
	NIST 694/(%)	1,8 ± 0,1	1,78 ± 0,02	0,94	99,0 ± 0,9		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(%)	5,95 ± 0,05	N.D.	N.D.	N.D.		
As	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	9,5 ± 0,5	9,2 ± 0,3	2,8	96,3 ± 2,7		
	NIST 120/(%)	0,0009 ^a	0,00100 ± 0,00003	3,6	106,5 ± 3,8	0,4	1,5
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	200 ± 5	175 ± 6	3,1	87,4 ± 2,7		
NIST 2710a/(%)	0,154 ± 0,010	0,129 ± 0,003	2,1	83,7 ± 1,8			
Ca	BCR 142/(cg g ⁻¹)	4,94 ^a	4,91 ± 0,07	1,5	99,4 ± 1,5		
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	518 ± 4	518 ± 13	2,6	100,0 ± 2,6		
	NIST 120/(%)	48,02 ± 0,17	48,30 ± 0,20	0,42	100,6 ± 0,4	1,7	5,6
	NIST 694/(%)	43,6 ± 0,4	43,7 ± 0,6	1,4	100,3 ± 1,4		
	NIST 695/(%)	2,26 ± 0,04	2,080 ± 0,003	0,12	92,2 ± 0,1		
	NIST 2710a/(%)	0,964 ± 0,045	N.D.	N.D.	N.D.		
Cd	BCR 142/($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,25 ± 0,09	0,25 ± 0,03	10,1	102,0 ± 10,3		
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	20,8 ± 0,7 ^b	20,3 ± 0,5	2,5	97,7 ± 2,5		
	NIST 120/(%)	0,001 ± 0,0002	0,00100 ± 0,00001	0,76	100,0 ± 0,76	0,03	0,09
	NIST 694/(%)	0,015 ± 0,003	0,0150 ± 0,0001	0,93	100,0 ± 0,93		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	16,9 ± 0,2	18,2 ± 0,07	0,41	107,6 ± 0,44		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	12,3 ± 0,3	12,1 ± 0,3	2,8	98,4 ± 2,7		

^a: Não certificado. // ^b: Valor indicativo. // ^c: Valor referência. // ^d: Valor informado.
N.I.: Não informado // N.D.: Não determinado.

Co	BCR 142/($\mu\text{g g}^{-1}$)	$7,9 \pm 1,1^a$	$7,7 \pm 0,2$	2,3	$97,5 \pm 2,3$	0,09	0,3
	BCR 032/(mg/kg)	$0,59 \pm 0,06^b$	$0,60 \pm 0,02$	2,8	$101,6 \pm 2,8$		
	NIST 120/(%)	$0,001^a$	$0,0010 \pm 0,0001$	5,3	$100 \pm 6,0$		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	$65,3 \pm 2,4$	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	$5,99 \pm 0,14$	$6,14 \pm 0,24$	3,9	$102,5 \pm 4,0$		
Cr	BCR 142/($\mu\text{g g}^{-1}$)	$44,4 \pm 5,4^a$	$43,8 \pm 1,2$	2,7	$98,6 \pm 2,6$	0,03	0,11
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	257 ± 16^b	228 ± 3	1,4	$88,7 \pm 1,2$		
	NIST 120/(%)	$0,01^a$	$0,0089 \pm 0,00012$	1,4	$88,8 \pm 1,2$		
	NIST 694/(%)	$0,1^a$	$0,101 \pm 0,001$	0,76	$101,3 \pm 0,8$		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	244 ± 6	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	23 ± 6^c	$19,2 \pm 0,01$	0,06	$83,6 \pm 0,046$		
Cu	BCR 142/($\mu\text{g g}^{-1}$)	$27,5 \pm 0,6$	$27,3 \pm 0,2$	0,86	$99,1 \pm 0,8$	0,04	0,13
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	$33,7 \pm 1,4^b$	$33,1 \pm 1,1$	3,2	$98,3 \pm 3,2$		
	NIST 120/(%)	$0,0016^a$	$0,00130 \pm 0,00002$	1,4	$81,3 \pm 1,1$		
	NIST/694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	1225 ± 9	1025 ± 42	4,1	$83,7 \pm 3,4$		
	NIST 2710a/(%)	$0,342 \pm 0,005$	$0,338 \pm 0,004$	1,3	$98,8 \pm 1,3$		
Fe	BCR 142/(cg g ⁻¹)	$2,8^a$	$2,81 \pm 0,02$	0,78	$100,3 \pm 0,78$	0,07	0,2
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	$2,3 \pm 0,1$	$2,03 \pm 0,02$	0,86	$88,3 \pm 0,76$		
	NIST 120/(%)	$1,08 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,01$	0,75	$94,1 \pm 0,7$		
	NIST 694/(%)	$0,79 \pm 0,06$	$0,720 \pm 0,005$	0,64	$91,0 \pm 0,6$		
	NIST 695/(%)	$3,99 \pm 0,08$	$3,60 \pm 0,055$	1,5	$90,2 \pm 1,4$		
	NIST 2710a/(%)	$4,32 \pm 0,08$	$4,10 \pm 0,02$	0,39	$94,9 \pm 0,4$		
K	BCR 142/(cg g ⁻¹)	$2,41^a$	N.D.	N.D.	N.D.	0,07	0,2
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	$0,9^d$	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 120/(%)	$0,147 \pm 0,004$	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 694/(%)	$0,51 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,007$	1,3	$98,3 \pm 1,3$		
	NIST 695/(%)	$11,65 \pm 0,13$	$10,80 \pm 0,02$	0,15	$92,6 \pm 0,1$		
	NIST 2710a/(%)	$2,17 \pm 0,13$	N.D.	N.D.	N.D.		

^a: Não certificado. // ^b: Valor indicativo. // ^c: Valor referência. // ^d: Valor informado.
N.I.: Não informado // N.D.: Não determinado.

Mg	BCR 142/(cg g ⁻¹)	1,09 ^a	1,06 ± 0,02	1,5	96,9 ± 1,5	0,3	0,9
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	4,0 ± 0,1	3,70 ± 0,04	1,1	92,6 ± 1,0		
	NIST 120/(%)	0,32 ± 0,01	0,30 ± 0,0075	2,5	93,8 ± 2,3		
	NIST 694/(%)	0,33 ± 0,02	0,32 ± 0,0023	0,72	98,2 ± 0,7		
	NIST 695/(%)	1,79 ± 0,05	1,54 ± 0,01	0,60	85,8 ± 0,5		
	NIST 2710a/(%)	0,734 ± 0,038	N.D.	N.D.	N.D.		
Mn	BCR 142/(μg g ⁻¹)	527 ± 35 ^a	520,0 ± 0,24	0,046	98,70 ± 0,05	0,005	0,02
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	18,8 ± 1,3 ^b	19,5 ± 0,076	0,39	103,6 ± 0,4		
	NIST 120/(%)	0,027 ± 0,002	0,024 ± 0,0007	3,0	89,8 ± 2,7		
	NIST 694/(%)	0,0116 ± 0,0012	0,0116 ± 0,00018	1,6	100,0 ± 1,6		
	NIST 695/(%)	0,305 ± 0,005	0,244 ± 0,002	0,95	80,0 ± 0,8		
	NIST 2710a/(%)	0,214 ± 0,006	N.D.	N.D.	N.D.		
Mo	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,09	0,3
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	2 ^d	2,00 ± 0,02	1,2	100,0 ± 1,2		
	NIST 120/(%)	0,002 ^a	0,0020 ± 0,0002	8,8	100,0 ± 10		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	20 ± 0,3	19,0 ± 0,3	1,5	95,0 ± 1,5		
	NIST 2710a	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Na	BCR 142/(cg g ⁻¹)	0,97 ^a	N.D.	N.D.	N.D.	0,13	0,4
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	8,6 ^d	8,3 ± 0,1	1,2	96,4 ± 1,1		
	NIST 120/(%)	0,52 ± 0,02	0,513 ± 0,004	0,74	98,7 ± 0,7		
	NIST 694/(%)	0,86 ± 0,04	0,893 ± 0,008	0,89	103,8 ± 0,9		
	NIST 695/(%)	0,405 ± 0,007	0,406 ± 0,001	0,14	100,3 ± 0,1		
	NIST 2710a/(%)	0,894 ± 0,019	N.D.	N.D.	N.D.		
Ni	BCR 142/(μg g ⁻¹)	29,2 ± 2,5	28,7 ± 0,5	1,8	98,2 ± 1,8	0,06	0,2
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	34,6 ± 1,9 ^b	33,5 ± 0,3	0,85	96,9 ± 0,8		
	NIST 120/(%)	0,004 ^a	0,0036 ± 0,0002	5,8	91,1 ± 5,3		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	135 ± 2	113,3 ± 0,1	0,077	84,0 ± 0,1		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	8 ± 1 ^c	7,42 ± 0,41	5,6	92,8 ± 5,2		

^a: Não certificado. // ^b: Valor indicativo. // ^c: Valor referência. // ^d: Valor informado.
N.I.: Não informado // N.D.: Não determinado.

P	BCR 142/(cg g ⁻¹)	0,22 ^a	0,220 ± 0,002	1,0	100,0 ± 1,0	0,3	1,1
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	329,8 ± 1,7	347,7 ± 1,5	0,43	105,4 ± 0,45		
	NIST 120/(%)	33,34 ± 0,06	33,37 ± 0,94	2,8	100,1 ± 2,8		
	NIST 694/(%)	30,2 ± 0,1	31,7 ± 0,33	1,0	104,8 ± 1,1		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(%)	0,105 ± 0,004	0,104 ± 0,0024	2,3	98,6 ± 2,3		
Pb	BCR 142/(µg g ⁻¹)	37,8 ± 1,9	44,9 ± 1,4	3,0	118,8 ± 3,6	0,1	0,4
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	5,4 ^d	6,3 ± 0,1	1,4	116,9 ± 1,6		
	NIST 120/(%)	0,003 ^a	0,0030 ± 0,0001	3,2	100,0 ± 3,2		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	273 ± 17	261 ± 3	1,1	95,6 ± 1,1		
	NIST 2710a/(%)	0,552 ± 0,003	0,486 ± 0,007	1,4	88,0 ± 1,3		
S	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	3,0	10
	BCR 032/(g kg ⁻¹)	18,4 ± 0,8	18,4 ± 0,2	1,2	100,0 ± 1,2		
	NIST 120/(%)	0,37 ^a	0,410 ± 0,002	0,38	110,8 ± 0,4		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Sb	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,3	1,1
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	3 ^d	2,8 ± 0,2	5,1	94,3 ± 4,9		
	NIST 120	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	52,5 ± 1,6	47,3 ± 0,4	0,92	90,2 ± 0,8		
Sr	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,004	0,01
	BCR 032	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 120/(%)	0,1 ^a	0,1010 ± 0,0005	0,51	101,3 ± 0,5		
	NIST 694	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	255 ± 7	N.D.	N.D.	N.D.		

^a: Não certificado. // ^b: Valor indicativo. // ^c: Valor referência. // ^d: Valor informado.
N.I.: Não informado // N.D.: Não determinado.

U	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,1	0,4
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	125 ^d	118,8 ± 2,5	2,1	95,0 ± 2,0		
	NIST 120/(%)	0,0135 ± 0,0002	0,013000 ± 0,000002	0,01	96,3 ± 0,01		
	NIST 694/(%)	0,01414 ± 0,00006	0,01377 ± 0,00080	5,9	97,4 ± 5,7		
	NIST 695	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	9,11 ± 0,30	N.D.	N.D.	N.D.			
V	BCR 142	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,01	0,04
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	153 ± 7 ^b	153 ± 2	1,2	100,0 ± 1,2		
	NIST 120/(%)	0,016 ± 0,002	0,0159 ± 0,0003	2,1	99,3 ± 2,1		
	NIST 694/(%)	0,31 ± 0,07	0,291 ± 0,002	0,64	93,9 ± 0,6		
	NIST 695/(mg kg ⁻¹)	122 ± 3	102,0 ± 0,1	0,06	83,60 ± 0,05		
NIST 2710a/(mg kg ⁻¹)	82 ± 9 ^c	80,9 ± 1,4	1,8	98,7 ± 1,8			
Zn	BCR 142/(µg g ⁻¹)	92,4 ± 4,4	90,6 ± 0,4	0,4	98,0 ± 0,4	0,04	0,2
	BCR 032/(mg kg ⁻¹)	253 ± 6 ^b	248 ± 5	1,9	98,1 ± 1,9		
	NIST 120/(%)	0,009 ^a	0,0089 ± 0,0002	2,2	99,1 ± 2,2		
	NIST 694/(%)	0,19 ^a	0,178 ± 0,001	0,32	93,6 ± 0,3		
	NIST 695/(%)	0,325 ± 0,005	0,2770 ± 0,0003	0,11	85,4 ± 0,1		
NIST 2710a/(%)	0,418 ± 0,015	0,3780 ± 0,0025	0,67	90,3 ± 0,6			

^a: Não certificado. // ^b: Valor indicativo. // ^c: Valor referência. // ^d: Valor informado.
N.I.: Não informado // N.D.: Não determinado.

A exatidão do método analítico proposto também foi avaliada através da comparação entre as concentrações dos constituintes inorgânicos encontradas nas amostras 1S e 3S de solo urbano, aplicando o procedimento de digestão total (EPA 3052) e o procedimento de extração otimizado. A [Tabela 17](#) mostra as concentrações de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn encontradas para os dois procedimentos de preparo da amostra.

Os resultados obtidos mostram que as concentrações para a maioria dos elementos encontrados para os dois procedimentos de preparo das amostras possuem boa similaridade. Dessa forma, a análise de regressão linear foi aplicada para avaliar estatisticamente, a comparação entre os dois procedimentos, utilizando as concentrações dos constituintes inorgânicos, que foram quantificadas nas amostras 1S e 3S.

Tabela 17. Comparação entre as concentrações dos constituintes inorgânicos para o método de digestão (EPA 3052) e o método de extração otimizado.

Elemento	Amostra (1S)		Amostra (3S)	
	Digestão	Extração	Digestão	Extração
Al (%)	0,54 ± 0,02	0,92 ± 0,01	1,10 ± 0,005	3,07 ± 0,02
As (mg kg ⁻¹)	<1,49	<1,49	4,00 ± 0,10	4,00 ± 0,21
Ca (mg kg ⁻¹)	127 ± 2,0	121 ± 4,9	229 ± 25	336 ± 5,1
Cd (mg kg ⁻¹)	0,094 ± 0,000	0,20 ± 0,004	0,61 ± 0,03	0,79 ± 0,04
Co (mg kg ⁻¹)	0,70 ± 0,02	0,48 ± 0,02	<0,30	0,52 ± 0,008
Cr (mg kg ⁻¹)	7,67 ± 0,3	7,79 ± 0,2	31,0 ± 0,25	26,1 ± 0,7
Cu (mg kg ⁻¹)	1,89 ± 0,05	1,50 ± 0,03	2,82 ± 0,18	2,76 ± 0,1
Fe (%)	0,42 ± 0,02	0,48 ± 0,007	1,04 ± 0,05	1,03 ± 0,03
K (mg kg ⁻¹)	448 ± 6,6	274 ± 5,4	1510 ± 3,5	1864 ± 22
Mg (mg kg ⁻¹)	117 ± 6,4	112 ± 2,5	55,0 ± 4,8	218 ± 2,2
Mn (mg kg ⁻¹)	21,0 ± 1,0	10,5 ± 0,22	33,0 ± 1,4	13,7 ± 0,08
Mo (mg kg ⁻¹)	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Na (mg kg ⁻¹)	194 ± 5,0	29,9 ± 0,60	125 ± 12	131 ± 2,2
Ni (mg kg ⁻¹)	1,85 ± 0,02	2,09 ± 0,003	4,87 ± 0,45	4,29 ± 0,11
P (mg kg ⁻¹)	40,0 ± 2,6	65,9 ± 2,2	125 ± 1,0	156 ± 3,1
Pb (mg kg ⁻¹)	8,70 ± 0,8	10,9 ± 0,80	23,7 ± 0,08	22,7 ± 0,33
S (mg kg ⁻¹)	25,5 ± 0,16	46,2 ± 1,7	75,2 ± 4,0	123 ± 0,79
Sb (mg kg ⁻¹)	<1,07	<1,07	<1,07	<1,07
Sr (mg kg ⁻¹)	3,00 ± 0,2	2,65 ± 0,01	4,50 ± 0,5	7,41 ± 0,01
U (mg kg ⁻¹)	N.D.	5,63 ± 0,17	N.D.	19,1 ± 0,29
V (mg kg ⁻¹)	9,63 ± 0,65	10,3 ± 0,14	38,7 ± 0,90	37,2 ± 0,87
Zn (mg kg ⁻¹)	5,65 ± 0,12	5,33 ± 0,28	11,5 ± 0,75	11,4 ± 0,05

N.D.: Não determinado.

Para a amostra 1S, os elementos As, Mo, Na, Sb e U não foram utilizados para a análise de regressão linear, pois apresentam concentrações menores do que o LoQ, já o Na o valor de concentração foi muito menor para extração e o elemento U não foi determinado pelo procedimento de digestão. Para a amostra 3S, o Co, Mo e Sb não foram utilizados por apresentar concentração menor do que o LoQ e o elemento U não foi determinado pelo procedimento de digestão. A [Figura 10](#) mostra os gráficos de correlação entre os dois métodos, construídos através da análise de regressão linear do logaritmo das concentrações encontradas pelo método de digestão total versus o logaritmo das concentrações encontradas pelo método de extração proposto. O gráfico de regressão linear e a equação da reta estão expressos com intervalo de 95% de confiança, representado pelas linhas pontilhadas. Para uma situação ideal, onde a regressão linear entre os dois métodos analíticos produzem resultados idênticos, os valores de intercepto devem ser iguais a zero ($b = 0$) e a inclinação da curva (a), assim como o coeficiente de correlação (r), devem ser iguais a 1, ($a = r = 1$) ([Miller & Miller, 2010](#)).

A [Figura 10](#) mostra, para a amostra 1S, que o intercepto da reta (b) apresentou valor 0,0223 com limites inferior e superior (-0,109 e +0,154), respectivamente para 95% de confiança, contemplando nesse intervalo o valor ideal ($b = 0$). A inclinação da curva (a) apresentou valor 1,0001, com limites de confiança inferior e superior (+0,926 e +1,074), respectivamente, incluindo no intervalo o valor ideal unitário ($a = 1$), sendo assim, foi obtido uma boa correlação entre os dois métodos com coeficiente de correlação ($r = 0,9911$). Para a amostra 3S, o intercepto da reta (b) apresentou valor -0,0044 com limites de confiança inferior e superior (-0,193 e +0,185), respectivamente, contemplando no intervalo o valor ideal ($b = 0$). A inclinação da curva (a) apresentou valor 1,0482 com limites inferior e superior (+0,956 e +1,141), respectivamente, incluindo no intervalo o valor ideal unitário ($a = 1$), apresentando coeficiente de correlação ($r = 0,9864$), mostrando boa correlação entre os dois métodos. Dessa forma, o procedimento de preparo de amostra para digestão total e o procedimento de extração de constituintes inorgânicos não apresentam diferenças significativas nas concentrações obtidas.

Estes resultados mostraram que o método de extração proposto apresenta boa exatidão na quantificação desses constituintes inorgânicos estudados sem a necessidade da utilização de ácido fluorídrico (HF), além disso, o método utiliza menos quantidade de ácidos, gerando menos resíduos.

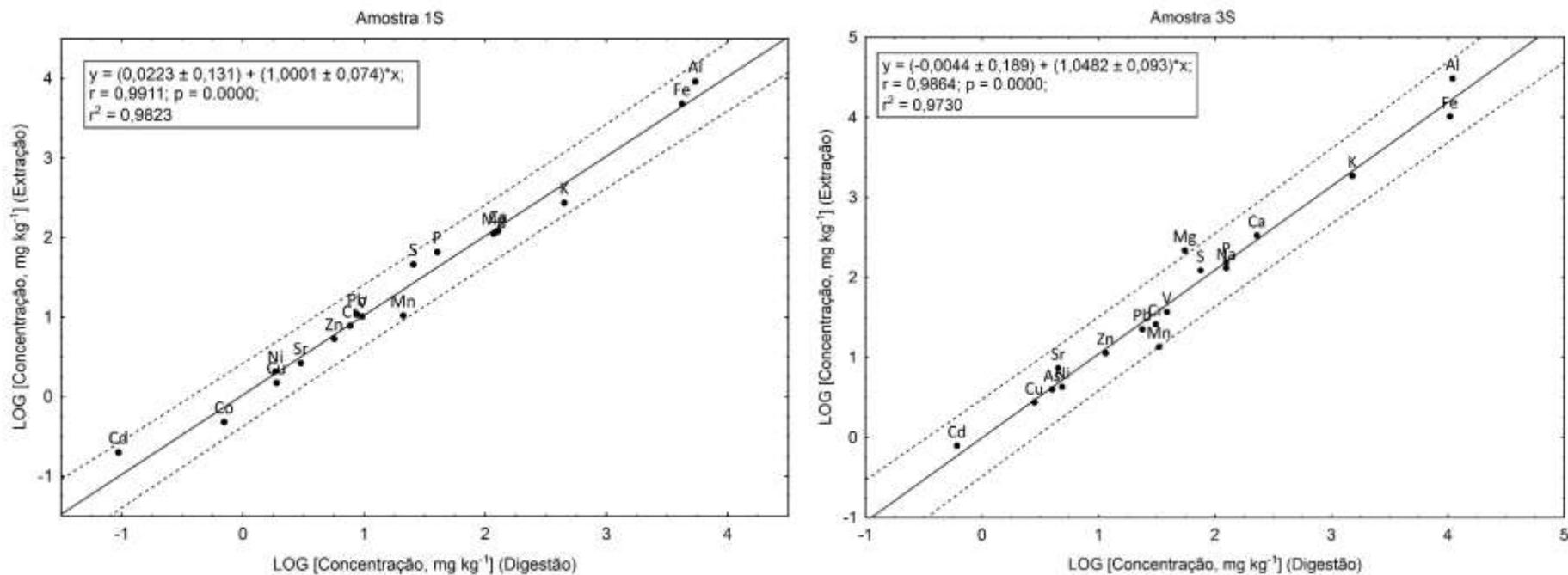


Figura 10. Gráficos de análise de regressão linear da comparação entre os métodos de digestão e extração para amostras 1S e 3S.

4.3.3. Constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano de Aracaju

O método analítico desenvolvido para extração ácida dos analitos foi aplicado nos 22 pontos amostrais, nas frações de 0-20 cm de profundidade (fração S) e de 20-40 cm de profundidade (fração F), totalizando 43 amostras de solo. Os resultados das análises por ICP OES das concentrações encontradas de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn, nas amostras, estão apresentados na [Tabela 18](#).

Como observado na [Tabela 18](#), as concentrações obtidas nas amostras entre as frações (S) e (F) variaram entre $0,10 \pm 0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd) e $5,31 \pm 0,07\%$ (Al) para as amostras 10F e 15S, respectivamente. Alumínio e ferro foram encontrados em maiores concentrações nas amostras, variando entre $0,019 \pm 0,0002\%$ (Fe) e $5,31 \pm 0,07\%$ (Al) para as amostras 2F e 15S, respectivamente, pois uma das características geológicas da região conta com a presença de solos do tipo podzol e Glei, que apresentam elevado teor de Al e solo argissolo constituído pela mistura de óxidos de ferro hematita e goethita. Além disso, são metais considerados majoritários na crosta terrestre, sendo encontrados no solo em grandes quantidades na forma de óxidos. Também são elementos químicos que possuem maior estabilidade química não sendo afetados por processos de intemperismos ([THIOMBANE et al., 2019](#); [WILLIAMS & ANTOINE, 2020](#)).

Depois de Al e Fe, foram encontrados maiores concentrações dos macronutrientes Ca, K, Mg, Na, P e S, variando entre $9,32 \pm 0,16$ (Mg) e $11552 \pm 30 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ca) para as amostras 2F e 16F, respectivamente, ([Tabela 18](#)). Estes elementos químicos podem ser encontrados naturalmente em solos indiscriminados de mangue, sendo solos com elevado teor de sais, outra característica geológica da região. Estes metais e não metais são naturalmente encontrados em maiores quantidades no solo, sendo conhecidos como nutrientes essenciais do solo. A [Tabela 19](#) mostra um resumo estatístico das concentrações encontradas nas amostras de solo urbano para os constituintes inorgânicos determinados neste trabalho.

Tabela 18. Concentrações encontradas nas amostras de solo urbano em Aracaju, Sergipe, através da determinação por ICP OES.

Amostra	Al %	As mg kg ⁻¹	Ca mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe %	K mg kg ⁻¹	Mg mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹
1S	0,92 ± 0,01	<1,49	121 ± 4,9	0,20 ± 0,004	0,48 ± 0,02	7,79 ± 0,2	1,50 ± 0,03	0,48 ± 0,007	274 ± 5	112 ± 2,5	10,5 ± 0,22
1F	0,85 ± 0,01	<1,49	173 ± 0,82	0,40 ± 0,009	0,76 ± 0,02	10,9 ± 0,09	3,68 ± 0,05	0,72 ± 0,01	383 ± 8	125 ± 0,92	22,1 ± 0,27
2S	0,043 ± 0,002	<1,49	43,3 ± 1,6	<0,086	<0,30	0,91 ± 0,01	<0,13	0,027 ± 0,0001	81,3 ± 0,2	18,2 ± 0,48	4,96 ± 0,21
2F	0,043 ± 0,002	<1,49	12,1 ± 0,50	<0,086	<0,30	0,99 ± 0,05	<0,13	0,019 ± 0,0002	85,1 ± 0,8	9,32 ± 0,16	3,90 ± 0,06
3S	3,07 ± 0,02	4,00 ± 0,21	336 ± 5,1	0,79 ± 0,04	0,52 ± 0,008	26,1 ± 0,7	2,76 ± 0,1	1,03 ± 0,03	1864 ± 22	218 ± 2,2	13,7 ± 0,08
3F	3,51 ± 0,07	<1,49	171 ± 2,3	1,04 ± 0,03	0,67 ± 0,02	33,4 ± 0,8	6,58 ± 0,3	1,08 ± 0,01	2031 ± 60	242 ± 3,0	10,9 ± 0,11
4S	0,83 ± 0,03	2,13 ± 0,09	560 ± 22	0,13 ± 0,007	0,32 ± 0,01	7,10 ± 0,1	3,60 ± 0,2	0,33 ± 0,006	224 ± 7	119 ± 0,13	9,82 ± 0,03
4F	0,350 ± 0,003	<1,49	366 ± 14	<0,086	<0,30	3,59 ± 0,09	0,94 ± 0,01	0,20 ± 0,004	132 ± 2	84,3 ± 1,4	7,04 ± 0,15
5S	0,520 ± 0,004	1,80 ± 0,21	124 ± 1,0	<0,086	0,32 ± 0,02	4,42 ± 0,07	<0,13	0,17 ± 0,005	202 ± 2,5	62,2 ± 1,4	10,7 ± 0,12
5F	0,78 ± 0,01	<1,49	61,6 ± 1,9	<0,086	0,36 ± 0,02	5,67 ± 0,1	<0,13	0,26 ± 0,008	322 ± 4,7	90,4 ± 0,67	9,75 ± 0,21
6S	2,89 ± 0,02	3,09 ± 0,10	879 ± 25	0,71 ± 0,03	0,88 ± 0,03	23,5 ± 0,6	3,10 ± 0,07	0,92 ± 0,006	1800 ± 47	444 ± 3,8	16,3 ± 0,04
6F	1,530 ± 0,008	2,51 ± 0,21	330 ± 8,5	0,47 ± 0,01	0,74 ± 0,03	14,9 ± 0,1	2,48 ± 0,1	0,78 ± 0,01	879 ± 12	264 ± 2,8	16,5 ± 0,13
7S	1,740 ± 0,007	<1,49	1463 ± 19	0,27 ± 0,009	0,77 ± 0,02	12,2 ± 0,2	3,23 ± 0,04	0,55 ± 0,007	815 ± 1,5	429 ± 1,4	16,7 ± 0,04
7F	1,33 ± 0,02	2,18 ± 0,22	945 ± 13	0,22 ± 0,009	0,72 ± 0,04	10,0 ± 0,2	2,88 ± 0,3	0,49 ± 0,002	768 ± 6,3	333 ± 3,9	13,0 ± 0,09
8S	0,89 ± 0,01	<1,49	523 ± 16	0,15 ± 0,006	0,60 ± 0,02	8,52 ± 0,4	1,84 ± 0,04	0,37 ± 0,002	378 ± 12	244 ± 0,55	16,7 ± 0,16
8F	1,560 ± 0,004	<1,49	185 ± 6,2	0,35 ± 0,01	0,41 ± 0,008	12,7 ± 0,6	1,75 ± 0,09	0,63 ± 0,002	838 ± 14	168 ± 1,8	8,44 ± 0,22
9S	1,67 ± 0,03	3,00 ± 0,03	1362 ± 12	0,56 ± 0,02	1,39 ± 0,02	15,1 ± 0,5	5,17 ± 0,2	0,81 ± 0,02	1084 ± 18	342 ± 8,4	29,3 ± 0,98
9F	1,76 ± 0,03	3,30 ± 0,04	2194 ± 6,8	0,64 ± 0,03	0,96 ± 0,05	15,3 ± 0,03	5,43 ± 0,03	0,86 ± 0,0004	1065 ± 32	327 ± 5,3	14,0 ± 0,12
10S	1,56 ± 0,03	2,39 ± 0,14	362 ± 6,9	0,18 ± 0,007	0,33 ± 0,02	9,22 ± 0,04	1,42 ± 0,07	0,45 ± 0,003	321 ± 2,4	103 ± 2,1	6,01 ± 0,02
10F	0,590 ± 0,008	<1,49	580 ± 24	0,10 ± 0,005	<0,30	4,43 ± 0,03	<0,13	0,29 ± 0,003	193 ± 3,5	106 ± 2,7	4,78 ± 0,05
11S	0,83 ± 0,02	1,50 ± 0,10	2181 ± 31	0,23 ± 0,01	0,54 ± 0,001	7,79 ± 0,1	8,91 ± 0,8	0,43 ± 0,01	393 ± 7,9	275 ± 8,1	23,1 ± 1,2
11F	0,18 ± 0,001	<1,49	627 ± 17	<0,086	<0,30	2,23 ± 0,05	0,95 ± 0,02	0,13 ± 0,005	87,7 ± 1,0	37,8 ± 0,48	7,46 ± 0,14
12S	3,02 ± 0,01	5,66 ± 0,20	3277 ± 59	0,92 ± 0,01	0,88 ± 0,02	24,7 ± 0,3	7,80 ± 0,05	0,98 ± 0,02	2146 ± 36	490 ± 8,1	37,1 ± 0,70
12F	2,10 ± 0,006	4,36 ± 0,29	7433 ± 73	0,70 ± 0,01	0,80 ± 0,02	17,8 ± 0,5	8,18 ± 0,1	0,86 ± 0,02	1563 ± 12	434 ± 1,0	36,4 ± 0,56
13S	0,57 ± 0,008	<1,49	307 ± 6,3	0,11 ± 0,007	<0,30	4,63 ± 0,09	1,78 ± 0,1	0,35 ± 0,02	297 ± 7,1	118 ± 0,30	4,66 ± 0,06
13F	4,00 ± 0,08	3,64 ± 0,13	548 ± 7,3	1,18 ± 0,02	0,88 ± 0,03	35,3 ± 1,1	1,65 ± 0,002	1,15 ± 0,009	3392 ± 31	599 ± 6,2	8,12 ± 0,07
14S	2,74 ± 0,06	4,39 ± 0,07	3030 ± 60	0,68 ± 0,005	0,84 ± 0,01	24,2 ± 0,5	8,74 ± 0,3	0,90 ± 0,008	1613 ± 11	378 ± 7,8	15,1 ± 0,04
14F	2,28 ± 0,06	3,86 ± 0,05	1590 ± 40	0,53 ± 0,02	0,76 ± 0,007	23,1 ± 0,3	7,06 ± 0,1	0,81 ± 0,01	1603 ± 61	350 ± 11	10,8 ± 0,17
15S	5,31 ± 0,07	3,63 ± 0,26	45,1 ± 0,46	1,13 ± 0,005	0,84 ± 0,04	43,4 ± 0,1	3,04 ± 0,06	1,12 ± 0,01	3588 ± 19	564 ± 4,1	9,46 ± 0,09
15F	5,02 ± 0,08	<1,49	238 ± 1,8	1,01 ± 0,009	0,88 ± 0,03	40,2 ± 0,5	2,27 ± 0,07	1,07 ± 0,01	3755 ± 18	650 ± 9,7	9,24 ± 0,75
16S	1,640 ± 0,008	2,16 ± 0,19	2676 ± 16	0,24 ± 0,006	0,44 ± 0,03	11,5 ± 0,08	1,09 ± 0,06	0,56 ± 0,002	810 ± 15	386 ± 4,3	8,00 ± 0,01
16F	1,06 ± 0,01	1,92 ± 0,09	11552 ± 30	0,18 ± 0,001	0,33 ± 0,008	10,6 ± 0,2	0,75 ± 0,02	0,43 ± 0,002	662 ± 7,9	387 ± 5,9	9,03 ± 0,04
17S	2,19 ± 0,03	<1,49	1340 ± 8,5	0,46 ± 0,001	0,89 ± 0,03	15,7 ± 0,4	2,69 ± 0,09	0,74 ± 0,008	1317 ± 22	487 ± 3,2	29,7 ± 0,12
17F	1,680 ± 0,007	<1,49	2022 ± 2,9	0,36 ± 0,003	0,65 ± 0,007	13,6 ± 0,1	2,59 ± 0,2	0,63 ± 0,008	971 ± 13	455 ± 5,9	17,3 ± 0,05
18S	2,95 ± 0,06	4,01 ± 0,22	1445 ± 12	1,01 ± 0,01	1,40 ± 0,02	22,2 ± 0,1	6,53 ± 0,2	1,06 ± 0,01	4266 ± 89	1234 ± 17	21,6 ± 0,12
18F	2,57 ± 0,05	5,87 ± 0,18	1224 ± 38	0,81 ± 0,02	1,63 ± 0,02	19,8 ± 0,9	4,96 ± 0,2	0,96 ± 0,009	3375 ± 60	1049 ± 11	22,8 ± 0,30

19S	1,76 ± 0,02	<1,49	670 ± 10	0,38 ± 0,009	0,70 ± 0,002	13,6 ± 0,2	2,26 ± 0,04	0,66 ± 0,006	886 ± 16	247 ± 0,89	9,67 ± 0,23
19F	1,71 ± 0,03	1,53 ± 0,02	1351 ± 6,9	0,45 ± 0,02	0,64 ± 0,002	25,0 ± 0,6	2,25 ± 0,07	0,76 ± 0,003	852 ± 20	269 ± 14	9,79 ± 0,02
20S	1,40 ± 0,04	1,61 ± 0,03	858 ± 1,3	0,26 ± 0,01	0,51 ± 0,02	11,5 ± 0,3	1,95 ± 0,1	0,55 ± 0,006	709 ± 20	194 ± 5,8	13,3 ± 0,35
20F	1,12 ± 0,001	<1,49	454 ± 7,3	0,19 ± 0,001	0,33 ± 0,01	12,2 ± 0,4	0,83 ± 0,06	0,45 ± 0,01	423 ± 11	171 ± 3,4	12,6 ± 0,32
21S	1,53 ± 0,01	2,39 ± 0,06	687 ± 10	0,34 ± 0,01	0,72 ± 0,04	13,7 ± 0,5	2,90 ± 0,1	0,63 ± 0,003	594 ± 4	204 ± 3,3	13,5 ± 0,32
22S	2,57 ± 0,03	2,03 ± 0,15	1159 ± 24	0,57 ± 0,01	0,82 ± 0,03	22,3 ± 0,08	3,73 ± 0,05	0,86 ± 0,01	1275 ± 12	394 ± 2,4	12,5 ± 0,30
22F	1,37 ± 0,02	<1,49	1916 ± 11	0,50 ± 0,004	0,75 ± 0,03	14,9 ± 0,04	4,14 ± 0,03	0,79 ± 0,004	678 ± 9	255 ± 3,4	15,1 ± 0,27

Resultados expressos com Média ± Desvio padrão (n=3).

Tabela 18. (Continuação) Concentrações encontradas nas amostras de solo urbano em Aracaju, Sergipe, através da determinação por ICP OES.

Amostra	Mo mg kg ⁻¹	Na mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	S mg kg ⁻¹	Sb mg kg ⁻¹	Sr mg kg ⁻¹	U mg kg ⁻¹	V mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
1S	<0,30	29,9 ± 0,60	2,09 ± 0,003	65,9 ± 2,2	10,9 ± 0,80	46,2 ± 1,7	<1,07	2,65 ± 0,01	5,63 ± 0,17	10,3 ± 0,14	5,33 ± 0,28
1F	<0,30	33,1 ± 0,53	2,41 ± 0,02	58,0 ± 2,2	10,5 ± 0,59	34,0 ± 0,92	1,08 ± 0,001	2,58 ± 0,08	10,1 ± 0,05	10,1 ± 0,06	7,56 ± 0,10
2S	<0,30	11,2 ± 0,68	0,27 ± 0,02	27,4 ± 0,02	<0,37	32,9 ± 0,06	<1,07	<0,013	0,53 ± 0,005	1,01 ± 0,02	0,89 ± 0,01
2F	<0,30	11,0 ± 1,0	0,35 ± 0,004	14,7 ± 0,6	<0,37	12,7 ± 0,38	<1,07	<0,013	0,47 ± 0,02	0,94 ± 0,01	0,41 ± 0,01
3S	<0,30	131 ± 2,2	4,29 ± 0,11	156 ± 3,1	22,7 ± 0,33	123 ± 0,79	<1,07	7,41 ± 0,01	19,1 ± 0,29	37,2 ± 0,87	11,4 ± 0,05
3F	0,32 ± 0,004	142 ± 1,5	6,09 ± 0,13	127 ± 1,8	28,8 ± 1,1	80,4 ± 1,7	<1,07	7,52 ± 0,18	24,6 ± 0,18	42,5 ± 0,25	15,7 ± 0,35
4S	<0,30	29,0 ± 0,85	3,73 ± 0,07	154 ± 3,1	8,54 ± 0,24	96,1 ± 1,1	<1,07	5,77 ± 0,16	3,47 ± 0,26	8,61 ± 0,16	11,2 ± 0,16
4F	<0,30	17,6 ± 0,29	1,82 ± 0,04	46,1 ± 0,75	5,56 ± 0,32	34,7 ± 0,46	<1,07	1,97 ± 0,03	2,35 ± 0,04	4,56 ± 0,03	7,14 ± 0,10
5S	<0,30	18,3 ± 0,36	0,68 ± 0,05	73,6 ± 2,5	5,28 ± 0,04	38,4 ± 0,83	<1,07	2,35 ± 0,05	1,81 ± 0,06	4,58 ± 0,06	2,39 ± 0,06
5F	<0,30	24,9 ± 0,52	0,99 ± 0,007	67,1 ± 1,3	6,53 ± 0,27	34,5 ± 0,80	<1,07	1,56 ± 0,06	2,81 ± 0,01	6,48 ± 0,05	2,33 ± 0,06
6S	<0,30	232 ± 1,5	4,17 ± 0,17	143 ± 1,9	22,5 ± 0,22	128 ± 2,9	<1,07	9,27 ± 0,06	16,9 ± 0,21	30,6 ± 0,07	11,6 ± 0,21
6F	<0,30	118 ± 1,7	2,35 ± 0,02	82,5 ± 1,2	14,3 ± 0,59	59,2 ± 1,1	<1,07	3,93 ± 0,07	12,5 ± 0,18	17,4 ± 0,23	7,67 ± 0,002
7S	0,40 ± 0,01	95,5 ± 2,3	3,06 ± 0,06	232 ± 0,98	15,1 ± 0,08	174 ± 2,4	<1,07	10,6 ± 0,11	7,41 ± 0,11	15,1 ± 0,11	16,7 ± 0,12
7F	<0,30	152 ± 0,80	2,79 ± 0,05	142 ± 3,5	11,8 ± 0,03	104 ± 0,41	<1,07	6,88 ± 0,01	6,31 ± 0,17	12,6 ± 0,52	12,4 ± 0,15
8S	<0,30	44,5 ± 1,2	2,04 ± 0,04	102 ± 3,0	4,94 ± 0,17	65,0 ± 2,6	<1,07	4,22 ± 0,07	3,82 ± 0,04	9,11 ± 0,05	5,89 ± 0,16
8F	<0,30	55,2 ± 0,40	2,42 ± 0,18	57,9 ± 2,6	12,6 ± 0,60	42,2 ± 2,5	<1,07	7,00 ± 0,04	9,53 ± 0,04	17,6 ± 0,34	4,49 ± 0,07
9S	0,34 ± 0,03	78,0 ± 1,4	4,35 ± 0,11	368 ± 3,3	18,8 ± 0,17	260 ± 2,3	<1,07	7,21 ± 0,02	12,4 ± 0,34	19,8 ± 0,33	34,6 ± 1,3
9F	<0,30	134 ± 0,87	4,34 ± 0,003	233 ± 1,2	22,9 ± 0,50	135 ± 1,9	1,10 ± 0,09	7,16 ± 0,04	14,6 ± 0,24	19,9 ± 0,24	30,9 ± 0,43
10S	<0,30	47,8 ± 1,8	1,60 ± 0,02	115 ± 2,2	10,0 ± 0,48	144 ± 2,2	<1,07	2,60 ± 0,06	5,72 ± 0,08	11,9 ± 0,17	7,85 ± 0,10
10F	<0,30	34,3 ± 0,30	1,00 ± 0,02	66,4 ± 1,9	6,27 ± 0,19	73,7 ± 2,4	<1,07	1,98 ± 0,03	3,41 ± 0,10	6,06 ± 0,10	3,79 ± 0,07
11S	<0,30	46,4 ± 2,0	2,16 ± 0,10	317 ± 2,3	14,3 ± 0,34	135 ± 4,1	<1,07	5,27 ± 0,10	5,34 ± 0,11	9,76 ± 0,40	35,2 ± 0,64
11F	<0,30	15,4 ± 0,32	0,67 ± 0,03	82,0 ± 0,91	2,58 ± 0,02	40,5 ± 1,2	<1,07	1,25 ± 0,04	1,61 ± 0,04	2,66 ± 0,04	6,85 ± 0,05
12S	0,32 ± 0,03	334 ± 6,3	3,78 ± 0,05	493 ± 10	36,5 ± 0,75	214 ± 2,1	<1,07	13,7 ± 0,14	20,9 ± 0,20	32,1 ± 0,87	86,0 ± 1,3
12F	0,30 ± 0,001	348 ± 1,6	3,42 ± 0,10	552 ± 18	36,1 ± 0,29	149 ± 0,60	<1,07	20,6 ± 0,32	15,6 ± 0,34	22,8 ± 0,68	107 ± 1,7
13S	<0,30	20,7 ± 1,4	0,82 ± 0,01	47,8 ± 2,0	4,39 ± 0,18	57,1 ± 1,3	<1,07	2,00 ± 0,03	4,06 ± 0,07	6,68 ± 0,10	2,77 ± 0,08
13F	<0,30	214 ± 2,2	4,75 ± 0,005	92,9 ± 2,9	34,5 ± 0,77	87,6 ± 2,1	1,99 ± 0,20	9,83 ± 0,13	27,6 ± 0,07	45,2 ± 1,3	8,94 ± 0,14
14S	0,33 ± 0,008	108 ± 4,6	3,35 ± 0,11	96,6 ± 3,6	22,6 ± 0,21	105 ± 0,27	<1,07	12,7 ± 0,06	17,1 ± 0,07	34,0 ± 0,56	9,28 ± 0,05
14F	<0,30	112 ± 1,2	4,18 ± 0,13	128 ± 2,1	19,2 ± 0,52	119 ± 0,67	<1,07	14,5 ± 0,33	14,1 ± 0,09	32,1 ± 0,87	8,59 ± 0,18
15S	0,43 ± 0,03	274 ± 4,0	5,98 ± 0,11	88,9 ± 1,6	38,0 ± 0,56	159 ± 2,7	2,55 ± 0,10	8,88 ± 0,09	28,4 ± 0,12	53,3 ± 1,4	10,4 ± 0,06
15F	0,43 ± 0,01	278 ± 7,8	6,47 ± 0,16	76,6 ± 0,29	37,6 ± 1,5	173 ± 2,5	<1,07	7,58 ± 0,16	24,8 ± 0,05	45,0 ± 1,2	9,79 ± 0,19
16S	<0,30	585 ± 4,3	1,96 ± 0,04	79,8 ± 2,2	12,7 ± 0,33	128 ± 0,93	<1,07	11,5 ± 0,15	7,47 ± 0,20	15,3 ± 0,44	4,44 ± 0,05
16F	<0,30	414 ± 7,2	2,56 ± 0,09	97,7 ± 1,7	13,8 ± 0,30	157 ± 3,5	<1,07	19,8 ± 0,23	5,32 ± 0,21	11,3 ± 0,13	13,0 ± 0,32
17S	<0,30	193 ± 0,95	3,42 ± 0,11	246 ± 0,86	15,4 ± 0,38	223 ± 2,5	<1,07	8,22 ± 0,04	11,6 ± 0,04	21,8 ± 0,32	12,3 ± 0,19
17F	<0,30	355 ± 2,0	3,34 ± 0,06	144 ± 2,0	12,7 ± 0,43	128 ± 1,2	<1,07	8,05 ± 0,05	9,26 ± 0,16	18,0 ± 0,02	9,89 ± 0,08
18S	1,27 ± 0,03	2417 ± 15	5,03 ± 0,06	179 ± 2,8	24,5 ± 0,15	773 ± 2,0	<1,07	18,5 ± 0,13	24,5 ± 0,14	29,9 ± 1,1	15,1 ± 0,23
18F	0,87 ± 0,02	1812 ± 6,3	5,07 ± 0,05	193 ± 0,98	19,3 ± 0,50	533 ± 7,8	2,26 ± 0,13	14,4 ± 0,26	19,4 ± 0,13	26,5 ± 0,13	16,3 ± 0,04

19S	0,35 ± 0,02	62,8 ± 1,0	3,81 ± 0,03	179 ± 2,5	14,9 ± 0,43	106 ± 1,7	<1,07	5,45 ± 0,10	9,64 ± 0,05	20,5 ± 0,30	13,4 ± 0,11
19F	0,31 ± 0,001	74,7 ± 1,8	6,80 ± 0,19	141 ± 0,69	12,3 ± 0,54	96,7 ± 0,66	<1,07	6,39 ± 0,06	11,8 ± 0,22	23,1 ± 0,40	8,68 ± 0,12
20S	<0,30	98,7 ± 3,1	1,97 ± 0,01	172 ± 2,3	9,83 ± 0,11	158 ± 3,0	<1,07	5,26 ± 0,03	7,37 ± 0,03	15,6 ± 0,77	12,4 ± 0,33
20F	<0,30	67,4 ± 1,2	2,37 ± 0,003	126 ± 0,98	6,56 ± 0,19	87,8 ± 1,2	<1,07	3,39 ± 0,03	5,47 ± 0,17	12,6 ± 0,60	4,58 ± 0,22
21S	<0,30	141 ± 1,1	3,34 ± 0,04	112 ± 3,2	9,81 ± 0,06	104 ± 2,4	<1,07	4,85 ± 0,06	8,62 ± 0,13	18,4 ± 0,08	11,0 ± 0,11
22S	0,38 ± 0,02	135 ± 2,3	3,75 ± 0,03	221 ± 2,0	19,3 ± 0,71	145 ± 1,4	<1,07	7,69 ± 0,09	14,8 ± 0,11	29,0 ± 0,26	14,0 ± 0,17
22F	0,41 ± 0,03	152 ± 1,4	3,44 ± 0,13	132 ± 4,0	11,9 ± 0,28	112 ± 3,5	<1,07	7,35 ± 0,05	12,6 ± 0,10	17,7 ± 0,21	19,0 ± 0,57

Resultados expressos com Média ± Desvio padrão (n=3).

Tabela 19. Resumo estatístico das concentrações (Al e Fe em %, demais elementos em mg kg⁻¹) para as frações (S), (F) e (S+F) das amostras de solo urbano do município de Aracaju.

Frações		Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	U	V	Zn
S	Média	1,85	2,92	1066	0,47	0,71	15,0	3,70	0,64	1134	321	15,1	0,48	233	2,98	167	16,2	155	-	7,43	10,8	19,8	15,2
	SD	1,19	1,20	963	0,31	0,31	9,72	2,43	0,30	1089	256	8,45	0,32	506	1,46	112	9,24	150	-	4,22	7,63	12,7	18,0
	CV%	64,2	41,0	90,3	67,4	43,0	64,8	65,7	47,2	96,0	79,7	56,0	67,5	217	48,9	67,4	56,9	96,7	-	56,8	70,9	64,4	119
	Mín.	0,043	1,50	43,3	0,11	0,32	0,91	1,09	0,027	81,3	18,2	4,66	0,32	11,2	0,27	27,4	4,39	32,9	2,55	2,00	0,53	1,01	0,89
	Máx.	5,31	5,66	3277	1,13	1,40	43,4	8,91	1,12	4266	1234	37,1	1,27	2417	5,98	493	38,0	773	2,55	18,5	28,4	53,3	86
	n	22	15	22	20	20	22	20	22	22	22	22	8	22	22	22	21	22	1	21	22	22	22
F	Média	1,69	3,24	1618	0,54	0,72	15,6	3,30	0,64	1146	305	12,8	0,44	217	3,22	127	16,3	109	1,61	7,69	11,2	18,8	14,5
	SD	1,26	1,37	2781	0,32	0,31	10,8	2,29	0,33	1114	243	7,36	0,22	385	1,87	110	10,6	107	0,61	5,69	7,94	13,3	22,2
	CV%	74,5	42,3	172	59,6	42,3	69,6	69,4	51,4	97,3	79,6	57,4	49,5	177	57,9	86,8	64,8	98,1	37,8	74,1	71,1	70,6	153
	Mín.	0,043	1,53	12,1	0,10	0,33	0,99	0,75	0,019	85,1	9,32	3,90	0,30	11	0,35	14,7	2,58	12,7	1,08	1,25	0,47	0,94	0,41
	Máx.	5,02	5,87	11552	1,18	1,63	40,2	8,18	1,15	3755	1049	36,4	0,87	1812	6,80	552	37,6	533	2,26	20,6	27,6	45,2	107
	n	21	9	21	17	17	21	18	21	21	21	21	6	21	21	21	20	21	4	20	21	21	21
S e F	Média	1,77	3,04	1335	0,50	0,72	15,3	3,51	0,64	1139	313	14,0	0,46	226	3,10	147	16,3	133	1,80	7,56	10,9	19,3	14,9
	SD	1,21	1,25	2055	0,31	0,30	10,1	2,34	0,31	1088	247	7,93	0,27	445	1,65	112	9,80	131	0,67	4,93	7,69	12,8	19,9
	CV%	68,4	41,0	154	63,1	42,1	66,5	66,7	48,7	95,5	78,8	56,7	59,2	198	53,4	75,9	60,1	99,0	37,5	65,3	70,2	66,6	134
	Mín.	0,043	1,50	12,1	0,10	0,32	0,91	0,75	0,019	81,3	9,32	3,90	0,30	11	0,27	14,7	2,58	12,7	1,08	1,25	0,47	0,94	0,41
	Máx.	5,31	5,87	11552	1,18	1,63	43,4	8,91	1,15	4266	1234	37,1	1,27	2417	6,80	552	38	773	2,55	20,6	28,4	53,3	107
	n	43	24	43	37	37	43	38	43	43	43	43	14	43	43	43	41	43	5	41	43	43	43

SD: Desvio padrão // CV%: Coeficiente de variação // Mín.: Mínimo // Máx.: Máximo // S: Fração de 0-20 cm // F: Fração de 20-40 cm // n: número de pontos.

Pode ser observado na [Tabela 19](#), que as concentrações médias variaram entre 0,47 mg kg⁻¹ (Cd) e 1,85% (Al) para a fração (S). Para a fração (F), as concentrações médias encontradas variaram entre 0,44 mg kg⁻¹ (Mo) e 1,69% (Al), e as duas frações juntas (S e F) as concentrações médias variaram entre 0,46 mg kg⁻¹ (Mo) e 1,77% (Al). Alumínio e Fe obtiveram as maiores concentrações médias nas amostras, variando entre 0,64 (Fe) e 1,85% (Al) para a fração (S), para a fração (F) 0,64 (Fe) e 1,69% (Al) e as frações (S+F) variando entre 0,64 (Fe) e 1,77% (Al).

O elevado valor de coeficiente de variação (CV%) (razão entre o desvio padrão e a média multiplicado por 100) para as duas frações (S) e (F), variando entre 37,8% (Sb) na fração (F) e 217% (Na) na fração (S), mostra um maior grau de dispersão das concentrações encontradas para todos os elementos químicos, indicando grande dispersão de concentração entre as amostras, ou seja, uma distribuição espacial não uniforme, isso também pode indicar que são distintas as fontes de enriquecimento desses constituintes inorgânicos no ambiente urbano. Quando o valor de CV% é elevado, a tendência é que os constituintes inorgânicos podem estar sendo controlados por fontes antrópicas, e quando o CV% tem valor pequeno, a tendência é que os elementos químicos sejam derivados por fontes naturais. É possível observar que os CV% entre as frações (S) e (F) foram consideravelmente distintas para a maioria concentrações de Al, Ca, Cd, Cr, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, V e Zn, sugerindo uma variabilidade considerável nas concentrações dos constituintes inorgânicos, possivelmente causada por atividades humanas ([HAN *et al.*, 2020](#); [ADIMALLA, CHEN & QIAN, 2020](#); [TUME *et al.*, 2018](#)).

As concentrações médias nas frações (S) e (F) para os macroelementos Ca, K, Mg, Na, P e S, respectivamente, foram de 1066 e 1618 mg kg⁻¹, 1134 e 1146 mg kg⁻¹, 321 e 305 mg kg⁻¹, 233 e 217 mg kg⁻¹, 167 e 127 mg kg⁻¹, 155 e 109 mg kg⁻¹, com a seguinte ordem decrescente de concentração média nas amostras, Ca > K > Mg > Na > P > S. Entre os microelementos, a concentração média na fração (S) variou entre 0,47 mg kg⁻¹ (Cd) e 19,8 mg kg⁻¹ (V), e na fração (F), variou entre 0,44 mg kg⁻¹ (Mo) e 18,8 mg kg⁻¹ (V). As concentrações médias nas frações (S) e (F) para os microelementos, respectivamente, foram: 2,92 e 3,24 mg kg⁻¹ para As, 0,47 e 0,54 mg kg⁻¹ para Cd, 0,71 e 0,72 mg kg⁻¹ para Co, 15,0 e 15,6 mg kg⁻¹ para Cr, 3,70 e 3,30 mg kg⁻¹ para Cu, 15,1 e 12,8 mg kg⁻¹ para Mn, 0,48 e 0,44 mg kg⁻¹ para Mo, 2,98 e 3,22 mg kg⁻¹ para Ni, 16,2 e 16,3 mg kg⁻¹ para Pb, < LoQ e 1,61 mg kg⁻¹ para Sb, 7,43 e 7,69 mg kg⁻¹ para Sr, 10,8 e 11,2 mg kg⁻¹ para U, 19,8 e 18,8 mg kg⁻¹ para V, 15,2 e 14,5 mg kg⁻¹ para Zn. É possível observar que, entre

as duas frações (S) e (F), não há diferença significativa entre as duas concentrações médias. Para Sb, a média das concentrações na fração (S) não foi calculada, pois, na fração (S), apenas na amostra 15S, foi encontrado um valor de concentração de 2,55 mg kg⁻¹. No restante das amostras, as concentrações foram abaixo do LoQ (<1,1 mg kg⁻¹). Entre os microelementos na fração (S), a ordem decrescente de concentração média encontrada foi da seguinte forma: V > Pb > Zn > Mn > Cr > U > Sr > Cu > Ni > As > Co > Mo > Cd. Com relação a fração (F), a ordem decrescente de concentração média encontrada teve poucas mudanças na ordem, com a seguinte forma: V > Pb > Cr > Zn > Mn > U > Sr > Cu > As > Ni > Sb > Co > Cd > Mo.

Os elementos traço como Mn, Mo, Sr e U apresentaram concentrações mínima e máxima, na fração (S), respectivamente, (4,66 - 37,1 mg kg⁻¹, amostras 13S e 12S) para Mn, (0,32 - 1,27 mg kg⁻¹, amostras 12S e 18S) para Mo, (2,00 - 18,5 mg kg⁻¹, amostras 13S e 18S) para Sr e (0,53 - 28,4 mg kg⁻¹, amostras 2S e 15S) para U. Na fração (F), as concentrações mínima e máxima foram, (3,90 - 36,4 mg kg⁻¹, amostras 2F e 12F) para Mn, (0,30 - 0,87 mg kg⁻¹, amostras 12F e 18F) para Mo, (1,25 - 20,6 mg kg⁻¹, amostras 11F e 12F) para Sr e (0,47 - 27,6 mg kg⁻¹, amostras 2F e 13F) para U. As concentrações máximas para estes metais traço foram encontradas nas amostras coletadas nos pontos 12, 13, 15 e 18, nas proximidades de grandes avenidas do município, áreas residenciais e comerciais com baixo e alto tráfego veicular. Embora as concentrações máximas de Mn, Mo e Sr possam estar relacionadas a atividades antrópicas nessas regiões, essas concentrações não representam riscos de poluição.

Nos elementos potencialmente tóxicos, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn (Cicchella *et al.*, 2020), as concentrações mínima e máxima encontradas, respectivamente para a fração (S), foram: (1,50 - 5,66 mg kg⁻¹, amostras 11S e 12S) para As, (0,11 - 1,13 mg kg⁻¹, amostras 13S e 15S) para Cd, (0,32 - 1,40 mg kg⁻¹, amostras 4S e 18S) para Co, (0,91 - 43,4 mg kg⁻¹, amostras 2S e 15S) para Cr, (1,09 - 8,91 mg kg⁻¹, amostras 16S e 11S) para Cu, (0,27 - 5,98 mg kg⁻¹, amostras 2S e 15S) para Ni, (4,39 - 38,0 mg kg⁻¹, amostras 13S e 15S) para Pb, (<1,07 - 2,55 mg kg⁻¹, amostra 15S) para Sb, (1,01 - 53,3 mg kg⁻¹, amostras 2S e 15S) para V e (0,89 - 86,0 mg kg⁻¹, amostras 2S e 12S) para Zn. Na fração (F), as concentrações mínima e máxima encontradas foram: (1,53 - 5,87 mg kg⁻¹, amostras 19F e 18F) para As, (0,10 - 1,18 mg kg⁻¹, amostras 10F e 13F) para Cd, (0,33 - 1,63 mg kg⁻¹, amostras 16F e 18F) para Co, (0,99 - 40,2 mg kg⁻¹, amostras 2F e 15F) para Cr, (0,75 - 8,18 mg kg⁻¹, amostras 16F e 12F) para Cu, (0,35 - 6,80 mg kg⁻¹,

amostras 2F e 19F) para Ni, (2,58 - 37,6 mg kg⁻¹, amostras 11F e 15F) para Pb, (1,08 - 2,26 mg kg⁻¹, amostras 1F e 18F) para Sb, (0,94 - 45,2 mg kg⁻¹, amostras 2F e 13F) para V e (0,41 - 107 mg kg⁻¹, amostras 2F e 12F) para Zn.

Os resultados apresentados na [Tabela 18](#) mostraram que as amostras, em que foram encontradas as maiores concentrações dos grupos de elementos potencialmente tóxicos, foram 1F, 3S, 3F, 6S, 9S, 9F, 11S, 12S, 12F, 13F, 14S, 14F, 15S, 15F, 18S, 18F e 19F. As amostras 3S (As, Cr, Ni, Pb e V) e 3F (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e V) foram pontos localizados ao norte da cidade de Aracaju, em um parque ecológico de preservação ambiental e zoológico da cidade, onde, nas proximidades, há áreas de alta densidade residencial e moderado comércio. A amostra 6S (Cr, Ni, Pb e V) foi o ponto localizado na região central em uma praça no principal centro comercial do município, uma área com alta densidade comercial, escolas nas proximidades e grande tráfego veicular. As amostras 9S (Co, Cu, Ni, Pb e Zn) e 9F (Cu, Ni, Pb, Sb e Zn) foram pontos localizados em áreas residenciais, nas proximidades de escola e de uma Universidade, onde apresenta moderado tráfego de veículos. A amostra 11S (Cu e Zn) foi em uma área de baixo comércio e moderado tráfego veicular. As amostras 12S e 12F (As, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) foram pontos de amostragem localizados em uma praça em área residencial com baixo tráfego veicular, no entanto, é uma área localizada nas proximidades de uma grande avenida, onde o movimento de veículos é intenso.

O ponto de amostragem 13F (Cd, Cr, Ni, Pb, Sb e V) está localizado em uma praça, em área residencial com baixo tráfego de veículos, assim como a amostra 12, também está localizado próximo de grande avenida com intenso tráfego veicular, fazendo conexão com a rodoviária intermunicipal e estadual de Aracaju. Como pode observar na amostra 13F (profundidade de 20-40 cm), os elementos químicos foram encontrados em maiores concentrações do que na fração (S), mais superficial de 0-20 cm de profundidade, tendo em vista que a fração (S) é a fração onde a deposição atmosférica e emissões antrópicas é maior do que na fração (F), pois o contato na camada superior é direto do que na camada interna do solo. Essa característica pode estar relacionada com a mobilidade desses elementos no solo provavelmente devido à granulometria das frações, assunto discutido no próximo tópico ([SHAH & DAVEREY, 2020](#)). As amostras 14S e 14F (As, Cr, Cu, Ni, Pb, V) foram coletadas em área de elevada densidade residencial, próxima às margens do Rio Poxim. Os pontos de amostragem 15S (Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, V) e 15F (Cd, Cr, Ni, Pb, V) fica localizado em uma área residencial e de grande atividade

comercial, elevado tráfego de veículos, próximo de uma das principais avenidas do município. As amostras 18S (As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb e V) e 18F (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e V) foram em um ponto de amostragem localizado em área residencial nas proximidades de mangue, fazendo conexão com grande avenida, com grande tráfego de veículos. O ponto de amostragem 19F (Cr, Ni e V) está localizado em uma área com alta densidade residencial, nas proximidades de grande avenida e aeroporto da cidade.

Como mostrado na [Tabela 18](#), a concentração de Sb foi encontrada somente nas amostras 1F (1,08 mg kg⁻¹), 9F (1,10 mg kg⁻¹), 13F (1,99 mg kg⁻¹), 15S (2,55 mg kg⁻¹) e 18F (2,26 mg kg⁻¹), sendo este um metaloide que pode ser oriundo de atividades antrópicas como incinerações de resíduos urbanos, tráfego veicular e esgotos urbanos ([DIQUATTRO et al., 2020](#); [SILVA JUNIOR et al., 2017](#)). Diferente das outras amostras, a amostra 1F tem, como localização, um parque de preservação ambiental com áreas de lazer para crianças. No entanto, se encontra na adjacência de uma das maiores avenidas da cidade. Dentre essas amostras, somente na amostra da fração (S) (0-20 cm) 15S, foi encontrado o elemento Sb, podendo ter relação com a granulometria das amostras.

Arsênio, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn foram encontrados em maiores concentrações nos pontos de amostragem supracitados, podendo estar relacionados com as emissões veiculares, com a queima de combustíveis fósseis, desgaste de pastilhas de freios de veículos, corrosão de construções, incineração de resíduos urbanos e outras atividades antrópicas na região. Parques recreativos e praças em áreas urbanas são locais adequados para avaliar a influência e os impactos causados pelo tráfego veicular, já que esses estão localizados nas adjacências de ruas e avenidas de grande acesso, onde a contaminação tem relação direta com a distância e a densidade do tráfego nas proximidades ([WANG et al., 2022](#); [BRTNICKÝ et al., 2019](#); [RÓŽAŇSKI et al., 2018](#)).

As amostras 2S, 2F, 4F, 5S, 5F, 10F, 11F e 13S apresentaram as menores concentrações para a maioria dos constituintes inorgânicos determinados. As amostras do ponto de amostragem P2 (2S e 2F) foram coletadas em um parque de preservação ecológica com área para lazer, o parque se encontra em uma área residencial com baixo tráfego de veículos. Por outro lado, as amostras 4F, 5S e 5F foram coletadas em praças de lazer, em áreas residenciais e comerciais de baixa densidade nas proximidades do centro da cidade. A amostra 10F foi coletada em uma área residencial próximo de uma praça, onde o tráfego veicular é consideravelmente baixo. A amostra 11F foi coletada em

área residencial e com baixa aglomeração comercial, onde o tráfego de veículos é moderado. A amostra 13S foi em um ponto de amostragem localizado em uma praça, em área residencial com baixo tráfego de veículos. Essa região se encontra nas proximidades de uma grande avenida que dá acesso para a rodoviária intermunicipal e estadual.

De acordo com a legislação Brasileira através da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009), que estabelece os valores de referência de qualidade do solo (VRQs), quanto à presença de substâncias químicas, impondo medidas de prevenção, controle e gerenciamento de áreas contaminadas, foi possível avaliar se as áreas de amostragem podem estar sofrendo influências humanas ou são valores de concentração natural dos constituintes inorgânicos investigados neste trabalho. Desta forma, através da Tabela 5, que mostra os VRQs quanto à presença de substâncias químicas do solo do Estado de Sergipe estabelecidos pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), através da Resolução nº 01 de 27 de Fevereiro de 2019, para a concentração de As, somente as amostras 1S, 1F, 2S, 2F, 3F, 4F, 5F, 7S, 8S, 8F, 10F, 11F, 13S, 15F, 17S, 17F, 19S, 20F e 22F não apresentaram valores de concentração acima do VRQ estabelecido de $1,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (As). Nas demais amostras, foram encontrados valores de concentração acima, no entanto, valores de concentração menores do que os valores de prevenção (VP), $15,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (As) e os valores de investigação (VI), $55,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (As).

Para o metal potencialmente tóxico Cd, as amostras 1F, 3S, 3F, 6S, 6F, 8F, 9S, 9F, 12S, 12F, 13F, 14S, 14F, 15S, 15F, 17S, 17F, 18S, 18F, 19S, 19F, 22S e 22F apresentaram valores de concentração maiores do que o VRQ estabelecido de $0,34 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd) e menores do que os VP e VI, $1,3$ e $8,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd), respectivamente. As amostras 3F, 7S, 9S, 12S, 12F, 14S, 15S, 15F, 18S, 18F, 19S, 19F, 22S e 22F apresentaram valores de concentração de Mo maiores do que o VRQ estabelecido, ($< 0,006 \text{ mg kg}^{-1}$, Mo) e menores do que VP e VI, $30,0$ e 100 mg kg^{-1} , respectivamente. Com relação à presença de Pb nas amostras 3S, 3F, 6S, 9S, 9F, 12S, 12F, 13F, 14S, 14F, 15S, 15F, 18S, 18F e 22S, os valores de concentração foram maiores do que o VRQ, ($15,54 \text{ mg kg}^{-1}$, Pb), porém, valores menores de VP e VI, ($72,0$ e 300 mg kg^{-1} , Pb).

Antimônio não foi encontrado valores de concentração maiores do que o VRQ ($4,18 \text{ mg kg}^{-1}$, Sb) nas amostras, mas, nas amostras 13F, 15S e 18F foram encontradas concentrações \geq VP ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$, Sb), $2,00$, $2,55$ e $2,26 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente e

concentrações menores do que VI ($10,0 \text{ mg kg}^{-1}$, Sb). A presença de vanádio foi indentificada somente a amostra 15S, que foi encontrado concentração maior do que o VRQ estabelecido ($47,84 \text{ mg kg}^{-1}$, V), no entanto, os valores de VP e VI de referência não são estabelecidos pelo CONAMA. Para o elemento Zn, somente as amostras 2S e 2F que foram encontradas concentrações menores do que o VRQ ($1,35 \text{ mg kg}^{-1}$, Zn). Nas demais amostras, as concentrações encontradas foram maiores, entretanto, para todas as amostras as concentrações foram menores do que os valores de VP e VI respectivamente, 300 e 1000 mg kg^{-1} (Zn). Para os elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni, em todas as amostras, foram encontrados valores de concentração menores do que o VRQ, VP e VI.

De acordo com a Resolução nº 420/2009 do CONAMA, os solos podem ser classificados em quatro classes de qualidade de acordo com a concentração de elementos potencialmente tóxicos encontrados nos solos. Desta forma, somente o ponto de amostragem P2 (2S e 2F) apresentou concentrações dos constituintes inorgânicos menores do que os VRQs, sendo assim, classificado como solo de Classe 1. Os pontos de amostragem P13, P15 e P18 apresentaram concentrações, de pelo menos, um constituinte inorgânico maior do que o VP, sendo, dessa forma, classificados como solos de Classe 3. Os demais pontos de amostragem P1, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P14, P16, P17, P19, P20, P21, P22 foram classificados como solos de Classe 2, por apresentarem valores de concentração encontrados de pelo menos um constituinte inorgânico maior do que os VRQs e menor ou igual ao VP.

Na literatura, os níveis de concentração de constituintes inorgânicos em solos de áreas urbanas são descritos em diversos trabalhos, entre os anos de 2017 e 2022. A [Tabela 20](#) mostra as médias de concentração de diversos constituintes inorgânicos encontrados em solos urbanos em várias cidades espalhadas pelo mundo como: Florida, Orlando e Washington nos EUA ([Da silva et al. \(2020\)](#); [Nezat, Hatch e Uecker \(2017\)](#)), Brno, na República Checa ([Brtnický et al. \(2019\)](#)), Carpi e Salerno, na Itália ([Ungaro et al. \(2022\)](#); [Cicchella et al. \(2020\)](#)), Pequim, Baotou, Xi'na, Shenzhen, Linfen, Changsha, Jiaozuo e Wuhan, na China ([Liu et al. \(2020\)](#); [Jin et al. \(2019\)](#); [Wang et al. \(2018\)](#); [Guo et al. \(2020\)](#); [Chen e Lu \(2018\)](#); [Xu et al. \(2019\)](#); [Yang, P et al. \(2020\)](#); [Zhang et al. \(2021\)](#); [Han et al. \(2020\)](#) e [Wu et al. \(2020\)](#)), na cidade de Dhaka em Bangladesh ([Sultan et al. \(2022\)](#)), em Melbourne, na Austrália ([Kandic et al. \(2019\)](#)), em Telangana, na Índia ([Adimalla, Chen & Qian \(2020\)](#)), nas cidades de Santa Clara e Cienfuegos, em Cuba ([Morera-Gomez et al. \(2021\)](#)), em Yerevan, na Arménia ([Tepanosyan et al. \(2017\)](#)), na cidade de Helsinki,

na Finlândia (Setälä et al. (2017)), em Isfahan, no Iran (Mehr et al. (2017)), nas cidades de Arica e Hualpén, no Chile (Tume et al. (2018) e Tume et al. (2019)) e, no Brasil, somente as cidades de Belo Horizonte, Recife e Rio Grande descreveram, na literatura, os níveis de concentração de elementos potencialmente tóxicos em solos coletados em áreas urbanas (Penteado et al. (2021); Da Silva et al. (2016); Dala-Paula et al. (2018)). Os valores de concentração média encontrados, no presente estudo na fração (S), também estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Concentrações médias de constituintes inorgânicos em solos de áreas urbanas em outras regiões do mundo e deste trabalho, concentração em mg kg⁻¹.

Cidade / País	Al%	As	Ca%	Cd	Co	Cr	Cu	Fe%	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	U	V	Zn	Referências	
Florida (USA)	ND	1,37	ND	0,21	0,71	16,4	9,57	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,55	ND	39,5	ND	ND	ND	ND	ND	54,6	Da silva et al. (2020)	
Orlando (USA)	ND	0,95	ND	0,16	0,41	9,55	9,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,28	ND	18,7	ND	ND	ND	ND	ND	37,0	Da silva et al. (2020)	
Washington (USA)	ND	11,0	ND	1,0	ND	33,0	21,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	59,0	ND	ND	ND	ND	ND	107	Nezat, Hatch e Uecker (2017)	
Brno (República Checa)	ND	ND	ND	0,276	ND	ND	16,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27,2	ND	ND	ND	ND	ND	59,0	Brtnický et al. (2019)	
Pequim (China)	ND	11,97	ND	0,49	ND	63,57	35,49	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27,12	ND	36,43	ND	ND	ND	ND	ND	145,6	Liu et al. (2020)	
Pequim (China)	ND	15,5	ND	ND	12,6	54,7	43,4	2,77	ND	ND	600	ND	ND	33,7	ND	36,5	ND	ND	ND	ND	110,7	ND	Jin et al. (2019)	
Baotou (China)	ND	ND	ND	ND	ND	178	26,15	4,38	ND	ND	780,1	ND	ND	ND	ND	17,07	ND	ND	ND	ND	133,6	129,4	Wang et al. (2018)	
Xi'na (China)	ND	5,76	ND	ND	266,8	72,27	91,36	ND	ND	ND	574,3	ND	ND	43,79	ND	56,97	ND	ND	ND	ND	ND	167,4	Guo et al. (2020)	
Xi'na (China)	ND	10,76	ND	ND	20,1	ND	32,4	ND	ND	ND	658	ND	ND	31,29	ND	36,3	ND	ND	ND	ND	81,8	93,3	Chen e Lu (2018)	
Linfen (China)	ND	15,20	ND	ND	ND	40,46	14,99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	36,24	ND	28,12	ND	ND	ND	ND	ND	91,41	Yang, P et al. (2020)	
Shenzhen (China)	ND	16,78	ND	ND	ND	76,08	29,67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	71,55	ND	ND	ND	ND	82,92	ND	Xu et al. (2019)	
Changsha (China)	ND	21,4	ND	0,5	ND	86,5	37,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28,7	ND	37,4	ND	ND	ND	ND	ND	144,4	Zhang et al. (2021)	
Jiaozuo (China)	ND	57,68	ND	0,53	17,88	58,53	20,88	ND	ND	ND	487,2	ND	ND	35,79	ND	30,87	ND	ND	ND	ND	ND	99,51	Han et al. (2020)	
Wuhan (China)	ND	ND	ND	0,39	ND	ND	ND	ND	180	ND	ND	ND	ND	ND	33,7	20,52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Wu et al. (2020)
Dhaka (Bangladesh)	ND	2,97	ND	0,745	ND	43,48	30,17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23,03	ND	40,21	ND	ND	ND	ND	ND	131	Sultan et al. (2022)	
Melbourne (Austrália)	ND	ND	ND	0,50	ND	26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,3	ND	102,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Kandic et al. (2019)
Telangana (Índia)	ND	ND	ND	ND	16,53	43,24	40,64	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,55	ND	47,48	ND	ND	ND	ND	ND	34,68	Adimalla, Chen & Qian (2020)	
Cienfuegos (Cuba)	3,51	5,49	6,81	0,63	11,20	88,28	53,60	3,01	3400	5900	800	1,41	300	55,0	1200	119,9	1600	2,12	135,8	0,84	120,4	160,3	Morera-Gomez et al. (2021)	
Santa Clara (Cuba)	4,16	2,12	3,61	0,47	54,58	609,7	92,18	5,35	2700	23900	1200	0,80	500	534,4	900	67,89	1400	1,32	107,4	0,37	121,3	109,7	Morera-Gomez et al. (2021)	
Yerevan (Arménia)	ND	0,776	ND	ND	13,7	122	103	3,64	ND	ND	776	2,59	ND	61,9	ND	110	ND	ND	ND	ND	90,3	262	Tepanosyan et al. (2017)	
Helsinki (Finlândia)	ND	ND	ND	ND	ND	31,4	32,0	2,12	ND	ND	293	ND	ND	15,15	ND	14,09	ND	ND	ND	ND	ND	119,6	Setälä et al. (2017)	
Isfahan (Iran)	ND	16,17	ND	2,17	13,15	80,57	92,75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61,65	ND	179	ND	ND	ND	ND	ND	470	Mehr et al. (2017)	
Arica (Chile)	ND	22,8	ND	ND	ND	7,5	123	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,7	ND	267	ND	ND	ND	ND	54,3	220,5	Tume et al. (2018)	
Hualpén (Chile)	ND	3,0	ND	ND	15,0	15,0	24,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,0	ND	6,0	ND	ND	ND	ND	98,0	91,8	Tume et al. (2019)	
Salerno (Itália)	3,2	10,5	6,72	0,49	8,0	19,4	75,2	2,25	5600	23000	710	1,78	800	16,6	1200	126	500	2,13	117	2,46	56,5	197	Cicchella et al. (2020)	
Carpi (Itália)	ND	5,73	ND	ND	ND	36,28	97,26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	46,49	ND	41,67	ND	0,88	ND	ND	26,40	104,2	Ungaro et al. (2022)	
Rio Grande (Brasil)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	81,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,7	ND	150,6	ND	ND	ND	ND	ND	192,8	Penteado et al. (2021)	
Recife (Brasil)	ND	ND	ND	1,5	ND	17,9	12,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,3	ND	16,5	ND	ND	ND	ND	ND	65,2	Da Silva et al. (2016)	
Belo Horizonte (Brasil)	ND	ND	ND	0,16	ND	ND	27,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Dala-Paula et al. (2018)
Aracaju (Brasil)*	1,85	2,92	0,106	0,47	0,71	15,0	3,70	0,64	1134	321	15,1	0,48	233	2,98	167	16,2	155	2,55	7,43	10,8	19,8	15,2	Este trabalho	

*: Fração (S) 0-20 cm. // ND: Não determinado.

Na [Tabela 20](#), foi possível observar que somente os trabalhos de [Morera-Gomez et al. \(2021\)](#), realizados nas cidades de Santa Clara e Cienfuegos, em Cuba, e o trabalho de [Cicchella et al. \(2020\)](#), em Salerno, na Itália, determinaram uma maior gama de constituintes inorgânicos em solos urbanos, abrangendo os 22 elementos determinados neste trabalho, dentre eles, os macro e microelementos e elementos potencialmente tóxicos. O presente estudo foi o que apresentou menores valores de concentração média para a maioria dos elementos determinados como Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, S, Sr, V e Zn, provavelmente pela própria composição do solo na capital sergipana. Com relação a presença de Sb e U, o presente estudo foi o que encontrou maior concentração média nas amostras de solo urbano, entre todos os outros trabalhos listados, sugerindo uma investigação sobre a forma desses elementos químicos no solo, além de índices de poluição desses elementos traço. As maiores concentrações médias dos constituintes inorgânicos foram: 4,16% (Al), em Santa Clara (Cuba), 57,68 mg kg⁻¹ (As), em Jiaozuo (China), 6,81% (Ca), em Cienfuegos (Cuba), 2,17 mg kg⁻¹ (Cd), em Isfahan (Iran), 266,8 mg kg⁻¹ (Co), em Xi'na (China), 609,7 mg kg⁻¹ (Cr), em Santa Clara (Cuba), 123 mg kg⁻¹ (Cu), em Arica (Chile), 5,35% (Fe), em Santa Clara (Cuba), 5600 mg kg⁻¹ (K), em Salerno (Itália), 23900 mg kg⁻¹ (Mg), em Santa Clara (Cuba), 2,59 mg kg⁻¹ (Mo), em Yerevan (Arménia), 800 mg kg⁻¹ (Na), em Salerno (Itália), 534,4 mg kg⁻¹ (Ni), em Santa Clara (Cuba), 1200 mg kg⁻¹ (P), em Cienfuegos (Cuba) e Salerno (Itália), 267 mg kg⁻¹ (Pb), em Arica (Chile), 1600 mg kg⁻¹ (S), em Cienfuegos (Cuba), 2,55 mg kg⁻¹ (Sb), em Aracaju (Brasil) (neste estudo), 135,8 mg kg⁻¹ (Sr), em Cienfuegos (Cuba), 10,8 mg kg⁻¹ (U), em Aracaju (Brasil) (neste estudo), 133,6 mg kg⁻¹ (V), em Baotou (China), 470 mg kg⁻¹ (Zn), em Isfahan (Iran). Através desta pesquisa, pode ser observado, na [Tabela 20](#), que a China é o país onde há a maior quantidade de publicações de trabalhos científicos relacionados a determinação de constituintes inorgânicos em solos de áreas urbanas.

4.3.4. Análise granulométrica ou textura do solo

A classificação da textura dos solos é um importante parâmetro físico que pode indicar a mobilidade dos constituintes inorgânicos nas duas frações de solo analisadas, ou seja, a fração (S) de 0 a 20 cm e fração (F) de 20 a 40 cm de profundidade. E através da análise granulométrica, é feita a classificação e quantificação da distribuição por tamanho das partículas em porcentagem no solo (EMBRAPA, 2017). Neste trabalho, a análise granulométrica foi feita, utilizando o método da Embrapa (EMBRAPA, 2017), por meio de ensaios de laboratório, que consistem na ruptura dos agregados, separação dos grãos de solo em várias frações com diferentes tamanhos através do uso de uma série de peneiras com malhas diferentes, permitindo a classificação das partículas do solo com tamanho maior do que 0,053 mm de diâmetro e, por fim, o ensaio de sedimentação, classificando as partículas menores do que 0,053 mm de diâmetro (EMBRAPA, 2017).

A Tabela 21 mostra os resultados em porcentagem da análise granulométrica nos solos urbanos do município de Aracaju. A análise granulométrica foi feita nos 22 pontos de coleta, nas duas frações (S) e (F) de profundidade, mostrando a distribuição em porcentagem entre as classificações de partículas de areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina, silte e argila nos solos urbanos. As partículas nos solos urbanos apresentaram porcentagem de areia grossa, variando entre 1,34% (2F) e 73,47% (6S), areia média, variando entre 0,0% (6S, 13F, 14F e 15S) e 52,07% (4F), areia fina, variando entre 1,43% (6S) e 42,64% (3S), areia muito fina, variando entre 5,60% (4F) e 30,10% (15F), silte, variando entre 0,0% (1S, 2F, 3S, 3F, 4S e 4F) e 52,26% (15S) e argila com valores entre 0,0% (1S, 1F, 2S, 2F, 3S, 3F, 4S, 4F, 5S, 5F, 8F, 10F, 11S, 11F, 13S, 15F, 16S, 20S e 20F) e 9,34% (15S). Além disso, as porcentagens médias das classes dos solos urbanos nas frações (S) e (F) foram de 18,0% e 14,4% de areia grossa, 22,4% e 25,4% de areia média, 17,1% e 20,4% de areia fina, 15,0% e 17,3% de areia muito fina, 24,8% e 20,6% de silte, 2,56% e 2,01% de argila, respectivamente. Os valores elevados de CV% mostram uma alta dispersão na granulometria entre as amostras de solo coletadas.

Tabela 21. Porcentagem granulométrica de solo urbano coletado em Aracaju - SE.

Pontos	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Silte (%)	Argila (%)
1S	5,42	46,69	40,06	7,84	0,00	0,00
1F	6,33	33,85	38,37	16,35	5,10	0,00
2S	6,75	42,35	40,41	10,43	0,07	0,00
2F	1,34	52,00	40,96	5,71	0,00	0,00
3S	2,08	47,46	42,64	7,82	0,00	0,00
3F	4,08	44,65	41,65	9,61	0,00	0,00
4S	9,22	43,25	38,91	8,62	0,00	0,00
4F	3,05	52,07	39,29	5,60	0,00	0,00
5S	9,89	40,89	38,81	10,32	0,09	0,00
5F	12,01	39,32	37,11	10,94	0,61	0,00
6S	73,47	0,00	1,43	7,64	15,97	1,48
6F	14,60	13,60	15,89	24,11	28,15	3,64
7S	16,54	8,46	5,61	19,80	45,85	3,73
7F	31,31	4,71	5,02	16,16	38,67	4,13
8S	18,14	24,68	12,85	13,69	27,27	3,37
8F	11,63	41,08	24,26	16,90	6,14	0,00
9S	25,54	16,02	8,65	13,51	32,43	3,86
9F	35,12	15,85	9,01	13,10	24,13	2,79
10S	52,38	13,94	5,46	6,51	18,95	2,76
10F	20,36	38,60	16,55	9,39	15,10	0,00
11S	14,51	28,81	16,78	15,86	24,04	0,00
11F	13,44	42,80	25,71	15,15	2,90	0,00
12S	12,89	0,22	10,11	27,39	44,51	4,87
12F	16,89	7,45	11,91	24,29	35,35	4,11
13S	20,00	37,38	18,07	11,13	13,42	0,00
13F	34,58	0,00	4,29	17,40	39,06	4,68
14S	36,34	7,00	5,20	17,22	31,06	3,17
14F	20,83	0,00	5,94	27,94	42,36	2,93
15S	23,42	0,00	2,37	12,61	52,26	9,34
15F	17,78	12,55	19,22	30,10	20,34	0,00
16S	5,16	34,44	17,24	15,19	27,97	0,00
16F	3,34	32,03	20,45	18,50	22,50	3,18
17S	10,20	12,07	9,88	24,44	39,61	3,80
17F	4,47	12,85	13,97	27,51	37,54	3,66
18S	9,00	5,58	12,68	30,88	37,34	4,51
18F	27,23	0,12	7,99	25,15	36,62	2,90
19S	10,36	17,31	12,41	19,21	35,67	5,04
19F	4,75	18,86	15,68	22,70	34,13	3,88
20S	4,44	39,62	18,30	13,06	24,58	0,00
20F	3,84	47,60	20,82	10,49	17,25	0,00
21S	11,42	19,10	13,24	18,67	32,73	4,84
22S	18,79	8,45	5,86	18,80	42,47	5,63
22F	14,89	22,47	14,56	15,64	26,17	6,27
Fração S						
Média	18,0	22,4	17,1	15,0	24,8	2,56
SD	16,9	16,6	13,7	6,58	16,7	2,60
CV%	93,9	73,8	79,7	43,8	67,4	101
Mínimo	2,08	0	1,43	6,51	0	0
Máximo	73,47	47,46	42,64	30,88	52,26	9,34

Fração F						
Média	14,4	25,4	20,4	17,3	20,6	2,01
SD	10,7	18,2	12,4	7,33	15,3	2,09
CV%	74,5	71,6	60,7	42,5	74,2	104
Mínimo	1,34	0	4,29	5,60	0	0
Máximo	35,12	52,07	41,65	30,1	42,36	6,27
Fração S e F						
Média	16,2	23,9	18,7	16,1	22,8	2,29
SD	14,2	17,2	13,0	7,0	16,0	2,35
CV%	87,3	72,2	69,4	43,2	70,3	103
Mínimo	1,34	0,0	1,43	5,60	0,0	0,0
Máximo	73,47	52,07	42,64	30,10	52,26	9,34

Os resultados da [Tabela 21](#) pode ser melhor visualizado através da [Figura 11](#), onde é possível notar que as amostras 1S, 1F, 2S, 2F, 3S, 3F, 4S, 4F, 5S, 5F, 10F, 11F e 13S foram as que apresentaram menores ou nenhuma porcentagem de silte e argila nos solos e maiores porcentagens de areia média e fina. Essas características contribuem para uma maior mobilidade dos elementos no solo, conseqüentemente, as concentrações encontradas para a maioria dos constituintes inorgânicos quantificados foram as menores nestas amostras. Já no restante das amostras, a porcentagem de silte e/ou argila foram as maiores, característica esta, que faz com que diminua a mobilidade dos elementos no solo. Essas características mostraram que a distribuição dos elementos químicos nos solos urbano pode ser explicada, conhecendo a textura do solo, através da análise granulométrica.

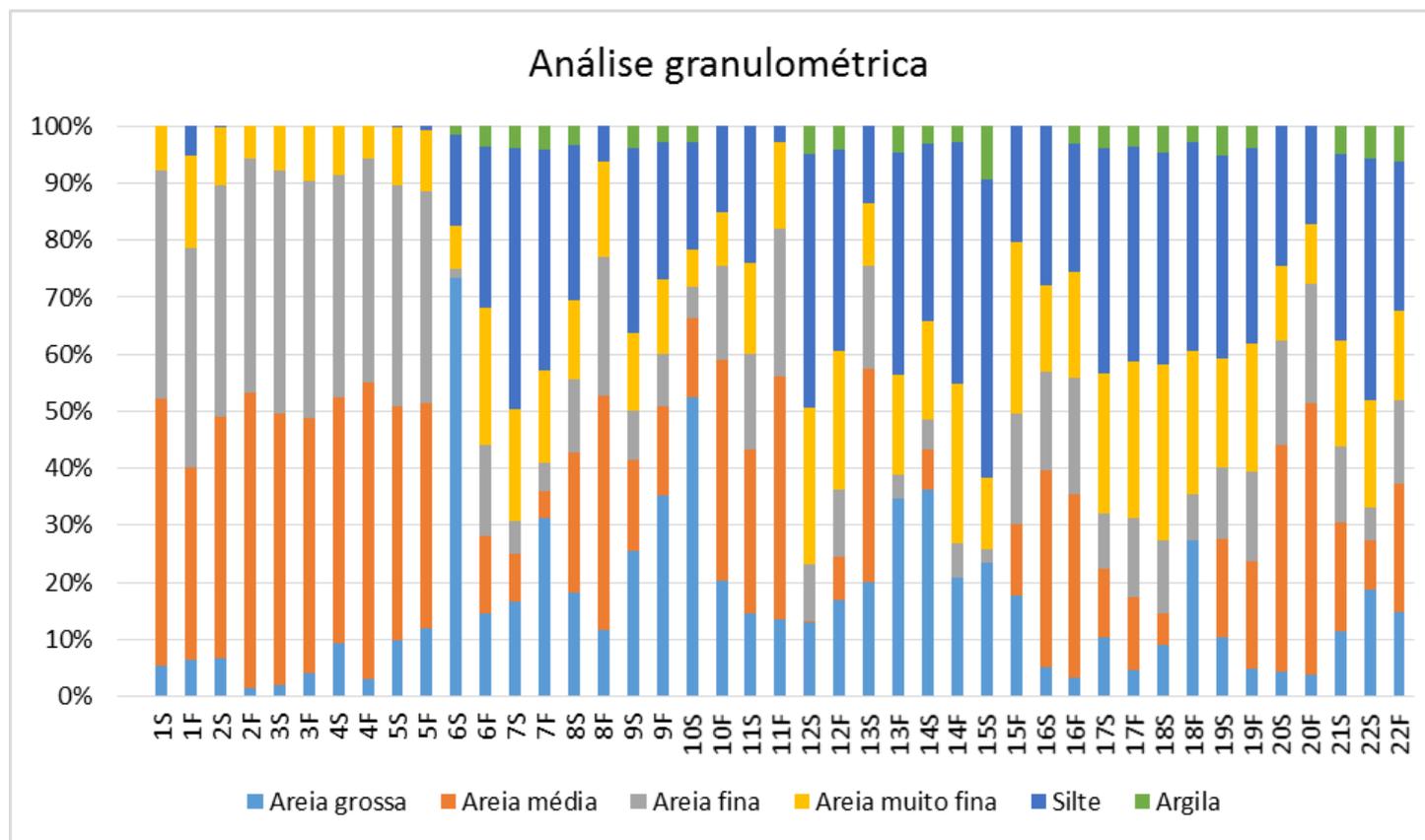


Figura 11. Representação gráfica dos resultados da análise granulométrica dos solos urbanos de Aracaju.

Essas características são nítidas entre as frações (S) e (F) dos pontos P10, P11 e P13, onde foi possível observar que as amostras 10S, 11S e 13F apresentaram porcentagem de silte e argila juntas, consideravelmente maiores do que as amostras 10F, 11F e 13S, respectivamente, 18,95 - 2,96% (10S) e 15,10 - 0,0% (10F), 24,04 - 0,0% (11S) e 2,90 - 0,0% (11F), 13,42 - 0,0% (13S) e 39,06 - 4,68% (13F). Consequentemente, as concentrações encontradas para a maioria dos elementos químicos foram maiores nas amostras 10S, 11S e 13F com porcentagem de silte e argila maiores. Chamam atenção, principalmente, as amostras 13S e 13F, pois, apesar destas amostras terem sido coletadas no mesmo ponto de amostragem P13, a amostra 13S apresentou uma das menores concentrações para a maioria dos elementos químicos nesse estudo e a amostra 13F foi encontrada uma das maiores concentrações para a maioria dos elementos químicos. Mesmo a amostra 13S ser a fração que recebe mais impactos causados por atividades humanas de forma direta, por ser a fração superficial, a amostra 13F foi a fração onde ocorreu a maior capacidade de armazenamento dos elementos químicos no solo. Desta forma, foi mostrado, no ponto P13, como a mobilidade dos elementos químicos na fração (S) foi maior do que na fração (F), isso devido à influência da textura do solo.

Nas amostras do ponto P6 (amostras 6S e 6F), foi possível observar, na [Figura 11](#), que a fração (S) possui menos areia muito fina, silte e argila do que na fração (F), com 7,64 - 15,97 - 1,48% (6S) e 24,11 - 28,15 - 3,64% (6F), respectivamente. No entanto, a fração (S) apresentou maiores concentrações dos constituintes inorgânicos do que na fração (F). Esse comportamento pode ser explicado levando em consideração a localização dessas amostras, onde o ponto P6 se encontra no centro comercial da cidade de Aracaju, sendo esta, uma área onde as atividades humanas são mais intensas e constantes, como grande tráfego de veículos, densa atividade comercial e atividades antrópicas das mais diversas. Dessa forma, a amostra 6S recebe, de forma direta, os impactos causados por essas atividades humanas com maior frequência do que a fração mais profunda (amostra 6F), mostrando que, mesmo a fração (S), nesse ponto de amostragem tem características de maior mobilidade dos elementos do que na fração (F), não foi suficiente para o aumento da concentração dos constituintes inorgânicos na fração (F).

Outro comportamento importante dos elementos químicos, entre as frações do solo, foi observado nas amostras 15S e 15F, onde a amostra 15S possui consideravelmente maior porcentagem de silte e argila do que a amostra 15F, respectivamente, 52,26 - 9,34%

(15S) e 20,34 - 0,0% (15F). Entretanto, as concentrações de Ca, K, Mg e S apresentaram notavelmente maiores na amostra 15F. Provavelmente, esses elementos químicos podem estar distribuídos entre as frações de areia fina e areia muito fina nas amostras 15S e 15F, devido a características da região. Como mostrado na [Tabela 21](#), a amostra 15F possui maior porcentagem de areia fina (19,22%) e areia muito fina (30,10%) do que na amostra 15S (2,37%, areia fina e 12,61%, areia muito fina), podendo explicar a maior concentração de Ca, K, Mg e S na amostra 15F.

Observando os resultados das concentrações para o elemento Sb, encontrado somente nas amostras 1F (1,08 mg kg⁻¹), 9F (1,10 mg kg⁻¹), 13F (1,99 mg kg⁻¹), 15S (2,55 mg kg⁻¹) e 18F (2,26 mg kg⁻¹), nota-se, através da [Tabela 21](#) e [Figura 11](#), que, entre as frações do mesmo ponto de amostragem, em que a diferença na granulometria foi consideravelmente maior para silte e argila, principalmente entre as amostras 1S e 1F (0,0 - 0,0% e 5,10 - 0,0%), 13S e 13F (13,42 - 0,0% e 39,06 - 4,68%), 15S e 15F (52,26 - 9,34% e 20,34 - 0,0%), respectivamente, sendo encontrado Sb nas frações com maior porcentagem de silte e argila, amostras 1F, 13F e 15S. Nestas amostras, a mobilidade do Sb foi consideravelmente baixa, aumentando a capacidade de armazenamento desse metaloide nas frações 1F, 13F e 15S.

Diante destes resultados, foi possível observar a importância da análise granulométrica para explicar a mobilidade dos constituintes inorgânicos nas frações (S) e (F) das amostras de solos urbanos coletados em Aracaju e como as atividades antrópicas podem impactar diretamente na distribuição dos elementos químicos.

4.3.5. Determinação da base geoquímica da região

A avaliação de possíveis contaminações dos solos urbanos por constituintes inorgânicos causados por fontes antrópicas foi realizada por meio da determinação da base geoquímica da região urbana de Aracaju-SE, através da normalização das concentrações encontradas dos elementos químicos com relação à concentração de um elemento de referência. Normalmente, alumínio ou ferro são os mais utilizados como normalizadores geoquímicos, devido às suas maiores estabilidades química e maior abundância na crosta terrestre, sendo que as suas concentrações nos solos, geralmente, estão relacionadas com a matriz. Desta forma, as concentrações de Al e Fe possuem baixa

variabilidade no solo, mantendo constantes suas proporções relativas a outros elementos (WILLIAMS & ANTOINE, 2020; THIOMBANE *et al.*, 2019).

A utilização de valores de concentração de abundância dos elementos na crosta terrestre, como valor de *background*, pode acarretar em incertezas distorcendo sistematicamente os resultados do fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo}), já que não representam os valores reais de *background* da região de estudo, podendo ser mais elevados ou baixos do que os valores reais de base (BERN *et al.*, 2019).

Assim, a estratégia utilizada foi calcular os índices de poluição dos solos urbanos por meio da normalização das concentrações encontradas através da análise de regressão linear, usando um elemento de referência como normalizador geoquímico. A escolha do elemento normalizador mais adequado para o estudo foi feita com base na determinação e comparação da análise estatística dos coeficientes de correlações e de determinações, limites das bandas de predições para nível de 95% e de valor de p das concentrações dos elementos *versus* elemento de referência, onde as variações naturais puderam ser avaliadas. Através da análise de regressão linear, foi feita a comparação dos coeficientes de correlação (r) e os níveis de significância (valor de $p < 0,05$) para limites de confiança das bandas de predições para o nível de confiança de 95% para as concentrações encontradas dos elementos Al e Fe *versus* as concentrações encontradas de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nos solos urbanos de Aracaju. Foram utilizadas para a análise de regressão linear as duas frações juntas (S) e (F) das amostras coletadas, já que as concentrações médias (Tabela 19) nas duas frações não apresentaram diferenças significativas.

A Tabela 22 mostra os resultados da análise de regressão linear da comparação dos valores de coeficiente de determinação (R^2), correlação (r) e nível de significância (valor de $p < 0,05$) entre as concentrações dos elementos químicos *versus* as concentrações dos elementos normalizadores Al e Fe. A concentração de Fe foi que apresentou elevados valores de coeficiente de correlação (r) com o maior número de elementos químicos do que as concentrações de Al. A normalização com ferro apresentou os maiores valores de coeficiente de correlação (r) para o valor de $p < 0,05$ significativo com As (0,79), Cd (0,96), Co (0,81), Cu (0,67), Mg (0,90), Mn (0,43), Ni (0,93), P (0,50), Sr (0,85), U (0,97) e Zn (0,68). Para o Al os maiores valores de (r) com $p < 0,05$ foram

Cr (0,98), K (0,97), Pb (0,98), S (0,58) e V (0,99). Desta forma, o metal Fe foi o escolhido como normalizador geoquímico para melhor explicar as variações naturais das concentrações dos constituintes inorgânicos nos solos do município de Aracaju.

No estudo realizado por Sultan *et al.* (2022), na cidade de Dhaka em Bangladesh, o elemento Fe foi utilizado como normalizador geoquímico para avaliação dos índices de poluição associados aos elementos traços potencialmente tóxicos nos solos em áreas urbanas (SULTAN *et al.*, 2022). Em outros estudos recentes como os de Tume *et al.* (2019) e Tume *et al.* (2018), nas cidades de Hualpen e Arica no Chile, também foram utilizados o elemento Fe como normalizador geoquímico para avaliação da qualidade dos solo urbanos relacionados com elementos traços e contaminantes (TUME *et al.*, 2019; TUME *et al.*, 2018).

As correlações significativas ($p < 0,05$) com o Fe, consideradas muito fortes ($r \geq 90$), sendo observadas para as concentrações de Cd, Cr, K, Mg, Ni, Pb, U e V. As correlações consideradas fortes para um valor de $p < 0,05$ foram encontradas para os elementos Co (0,81) e Sr (0,85). A correlação forte e muito forte destes elementos com o Fe é um indicativo de suas concentrações estarem associadas possivelmente a fontes naturais nos solos. Já a correlação com o elemento As foi considerada moderada $r = 0,79$ e as baixas correlações foram encontradas para os elementos Cu (0,67), Mn (0,43), P (0,50), S (0,57) e Zn (0,68) para $p < 0,05$. Os valores de concentrações para Mo e Sb apresentaram de valor p de 0,72 e 0,08, respectivamente, para uma significância de $p < 0,05$, ou seja, as suas correlações com o Fe não foram significativas para explicar suas variações naturais nos solos. Diante disso, a baixa correlação da concentração do Fe com as concentrações dos elementos Cu, Mn, P, S e Zn e as correlações não significativas com os elementos Mo e Sb podem indicar que as concentrações desses elementos nos solos possivelmente não estão associadas a fontes naturais, mas, provavelmente, são de origem antrópicas.

Tabela 22. Valores do coeficiente de determinação (R^2) e correlação (r) e nível de significância (p) da análise de regressão linear das concentrações de Al e Fe versos as concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

Elemento químico	Al				Fe			
	n	R^2	r	p	n	R^2	r	p
As	22	0,43	0,66	0,0008	21	0,63	0,79	0,00002
Cd	37	0,82	0,90	0,0000	37	0,94	0,96	0,0000
Co	34	0,35	0,59	0,0002	33	0,65	0,81	0,00000
Cr	39	0,97	0,98	0,0000	35	0,92	0,96	0,0000
Cu	28	0,07	0,26	0,1731	32	0,45	0,67	0,00002
K	38	0,95	0,97	0,0000	35	0,86	0,93	0,0000
Mg	39	0,75	0,86	0,0000	35	0,81	0,90	0,0000
Mn	35	0,05	0,24	0,1636	35	0,19	0,43	0,0086
Mo	12	0,19	0,44	0,1465	12	0,01	0,11	0,7276
Ni	39	0,84	0,91	0,0000	39	0,87	0,93	0,0000
P	35	0,12	0,35	0,0366	35	0,25	0,50	0,0018
Pb	34	0,96	0,98	0,0000	36	0,82	0,90	0,0000
S	38	0,34	0,58	0,0001	39	0,33	0,57	0,0001
Sb	5	0,74	0,86	0,0592	5	0,67	0,82	0,0871
Sr	32	0,56	0,75	0,00000	31	0,72	0,85	0,00000
U	29	0,72	0,85	0,00000	36	0,95	0,97	0,0000
V	37	0,98	0,99	0,0000	40	0,89	0,94	0,0000
Zn	36	0,32	0,57	0,0003	36	0,47	0,68	0,00000

n = número de amostras // Nível de 95% de intervalo de confiança.

A [Figura 12](#) mostra os gráficos da análise de regressão linear entre as concentrações do Fe e as concentrações encontradas de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nos solos em áreas urbanas de Aracaju. As amostras que ficaram fora do intervalo de confiança predito, estabelecido para um nível de 95%, foram retiradas dos cálculos para se obter a melhor correlação com o elemento normalizador (Fe) e definição da base geoquímica, respeitando boa significância e correlação entre os dados avaliados. Essa relação das concentrações do Fe com as concentrações dos elementos de interesse determina o intervalo limite, onde as variações das concentrações serão de origens naturais ou quando fora do intervalo limite, de origens não naturais. A [Figura 12](#) mostra as amostras que não excederam o limite de intervalo de confiança para um nível de 95%, definindo a base geoquímica, para identificar os possíveis enriquecimentos das concentrações dos constituintes inorgânicos nos solos de Aracaju.

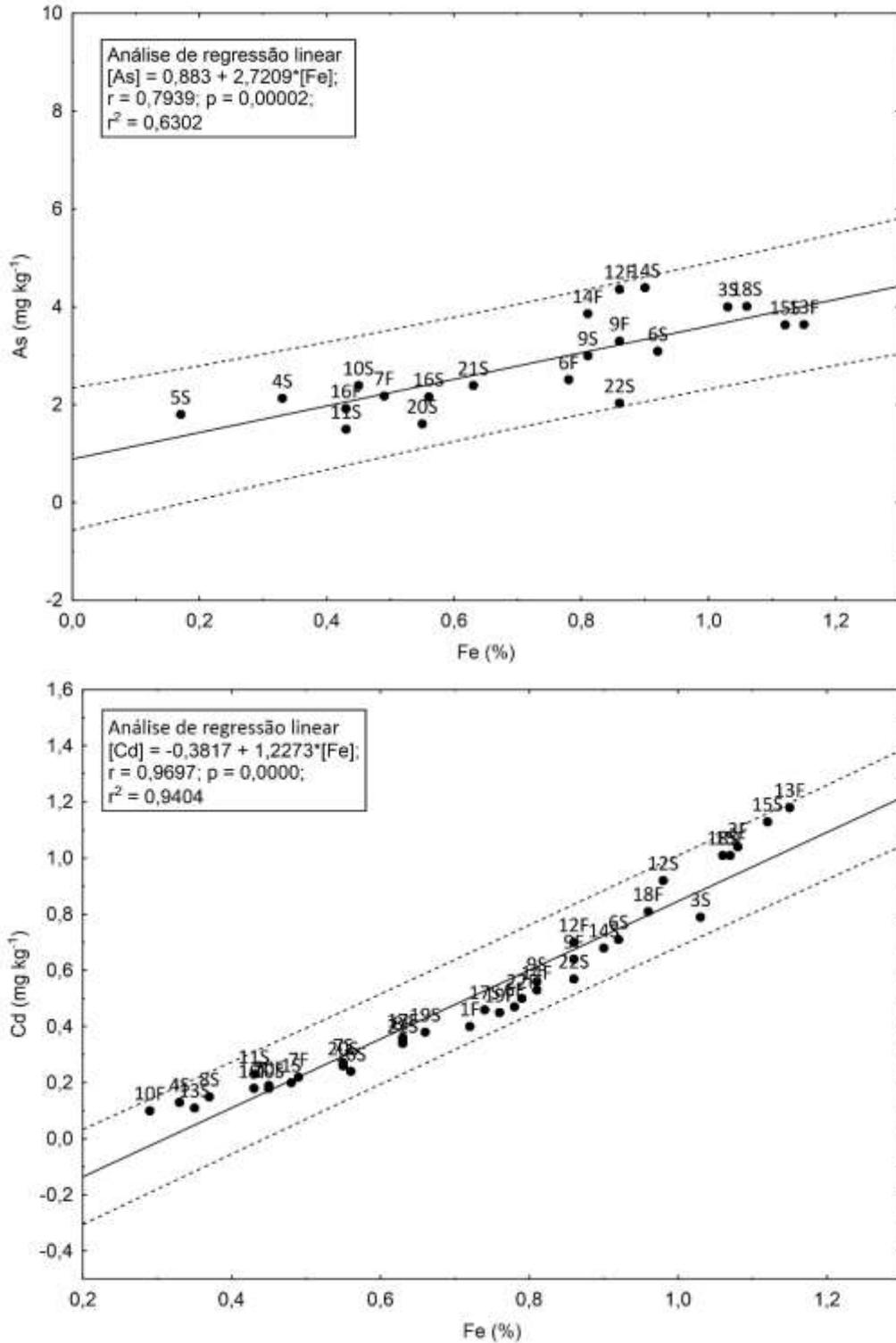


Figura 12. Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

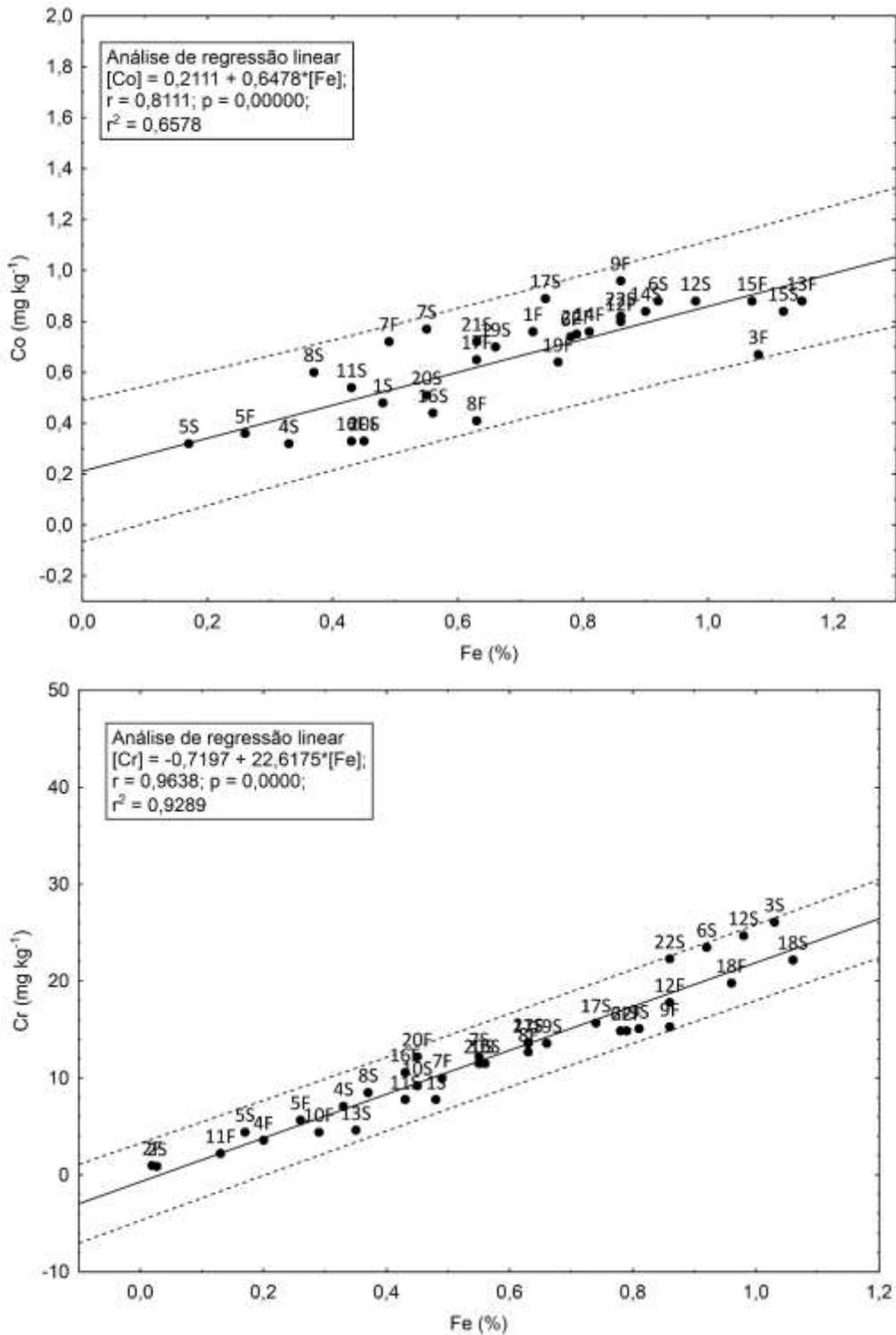


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

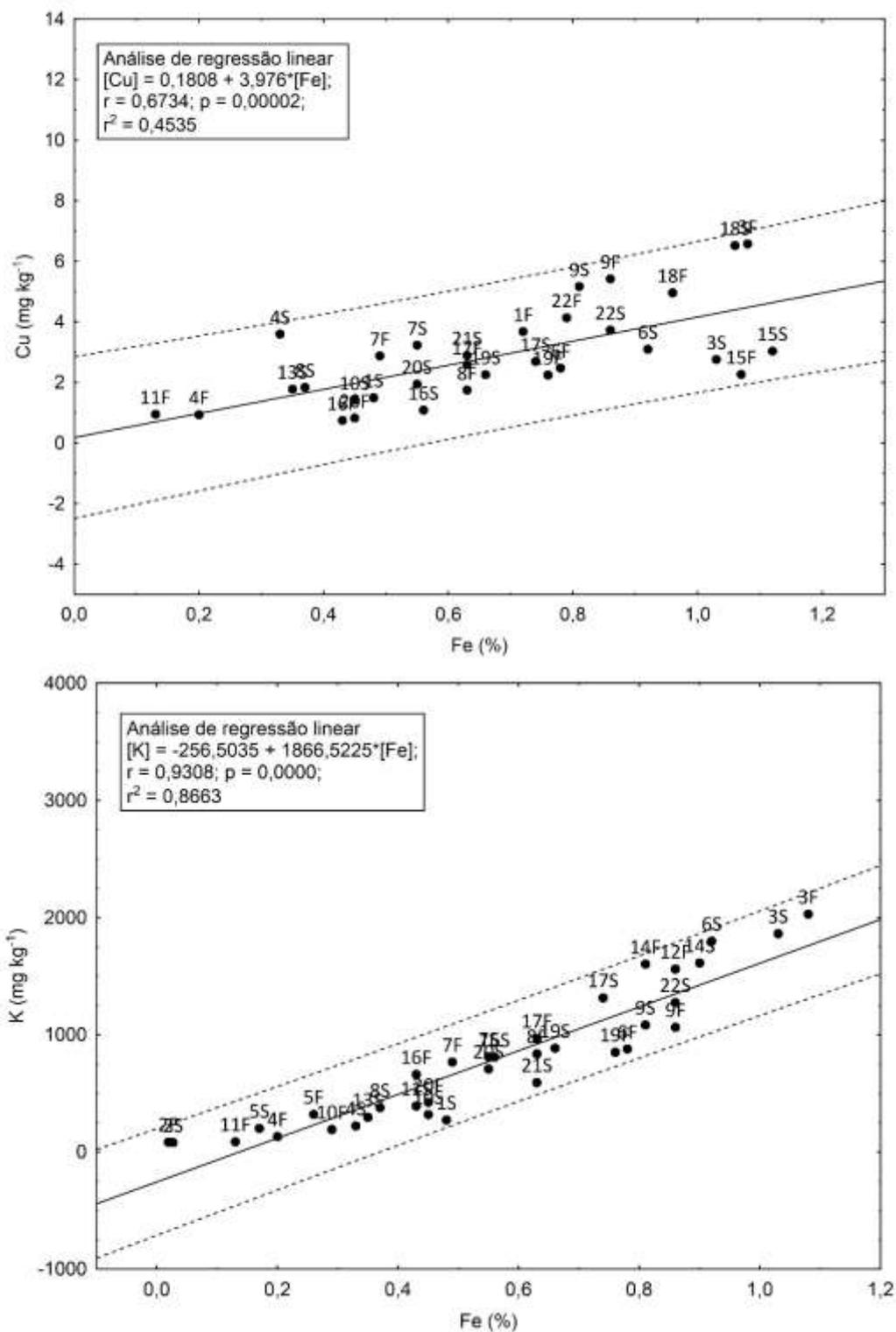


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

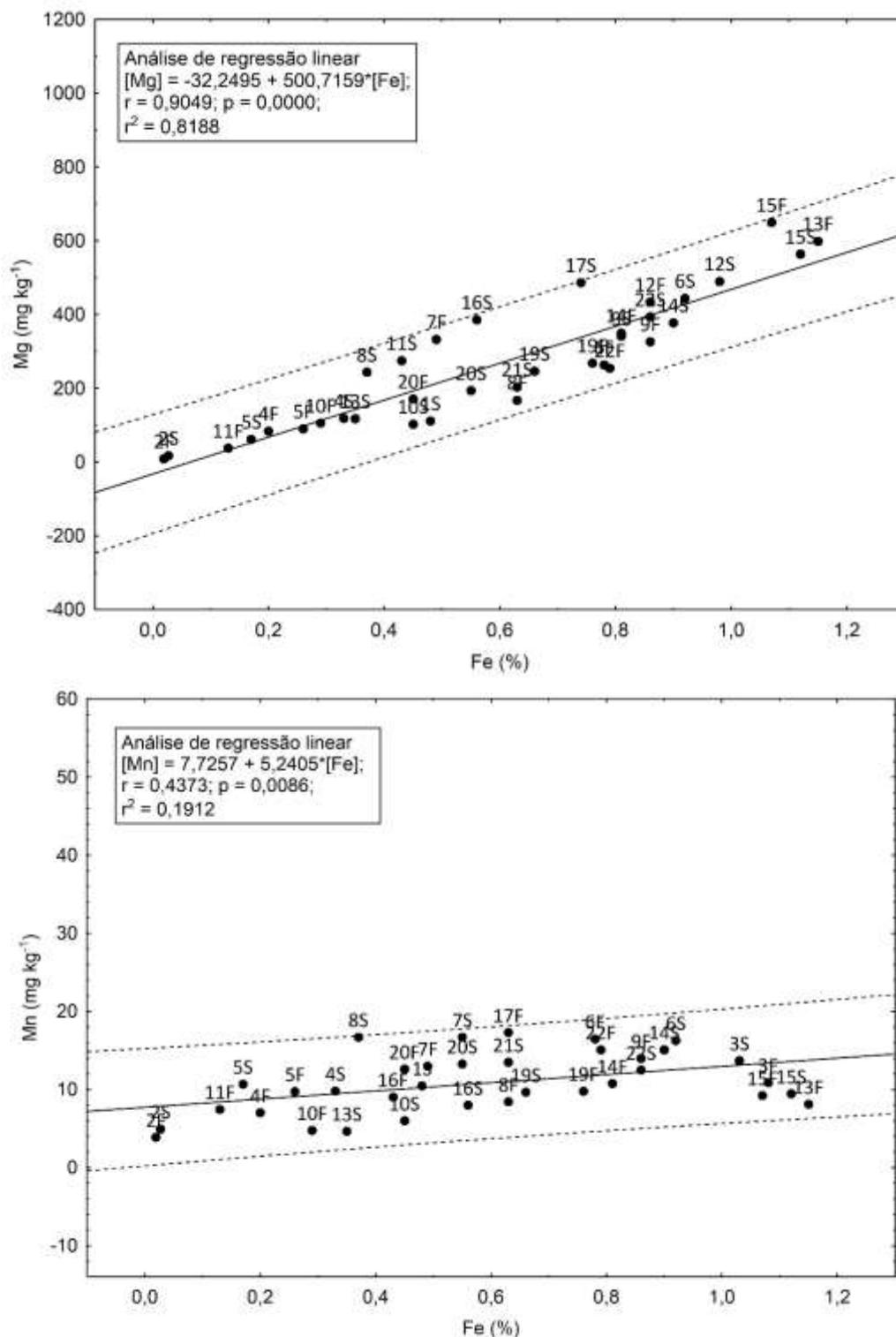


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

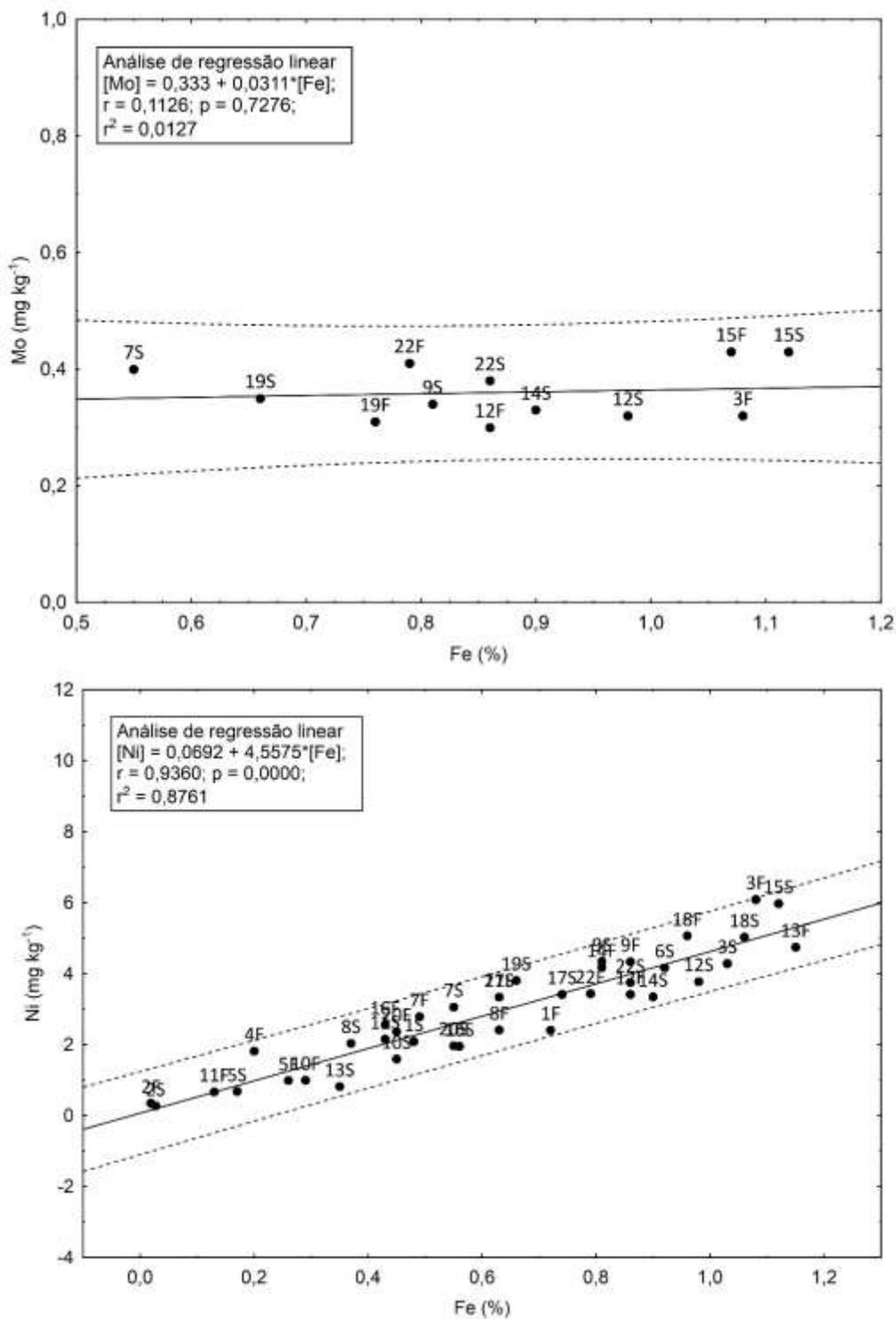


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

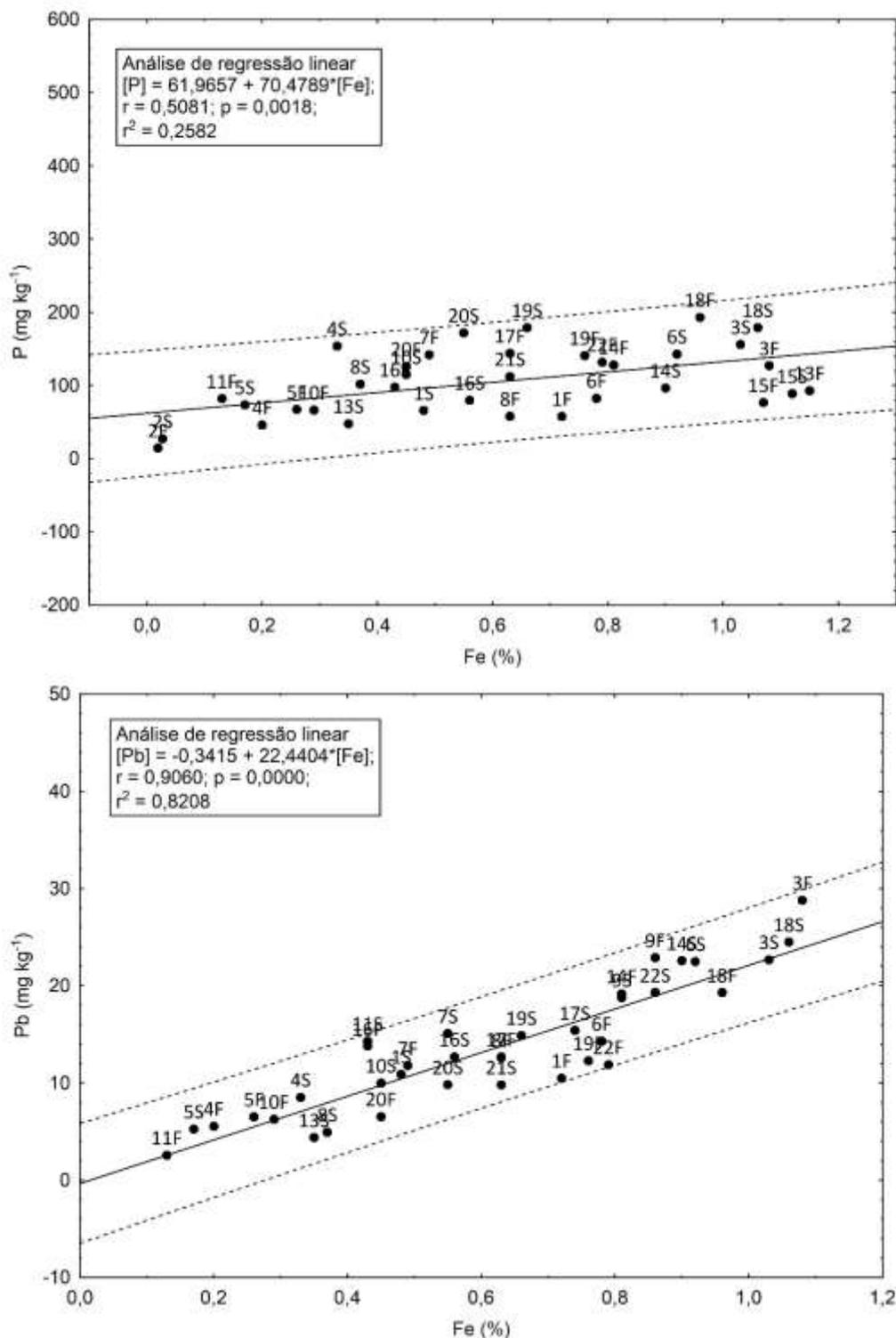


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

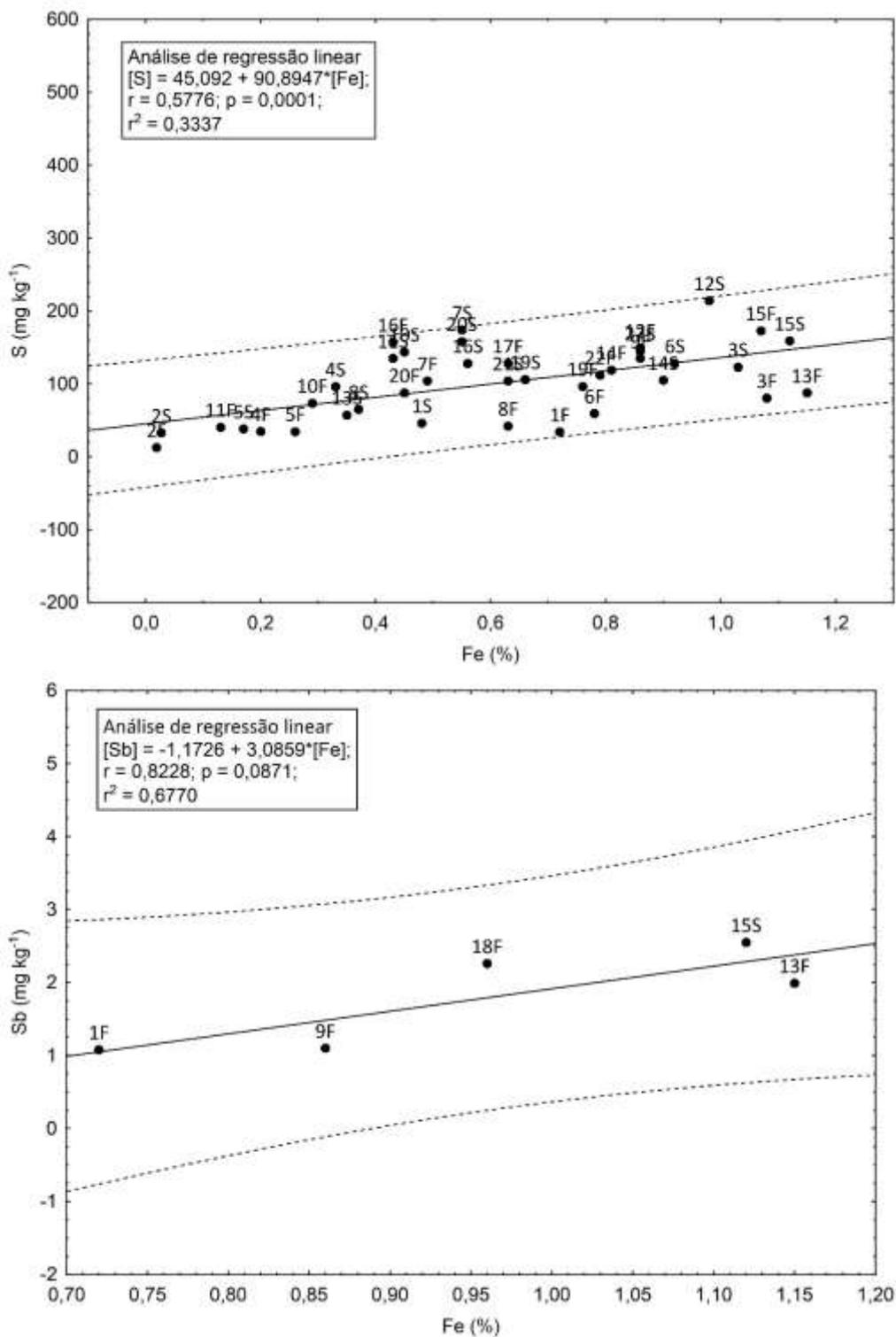


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

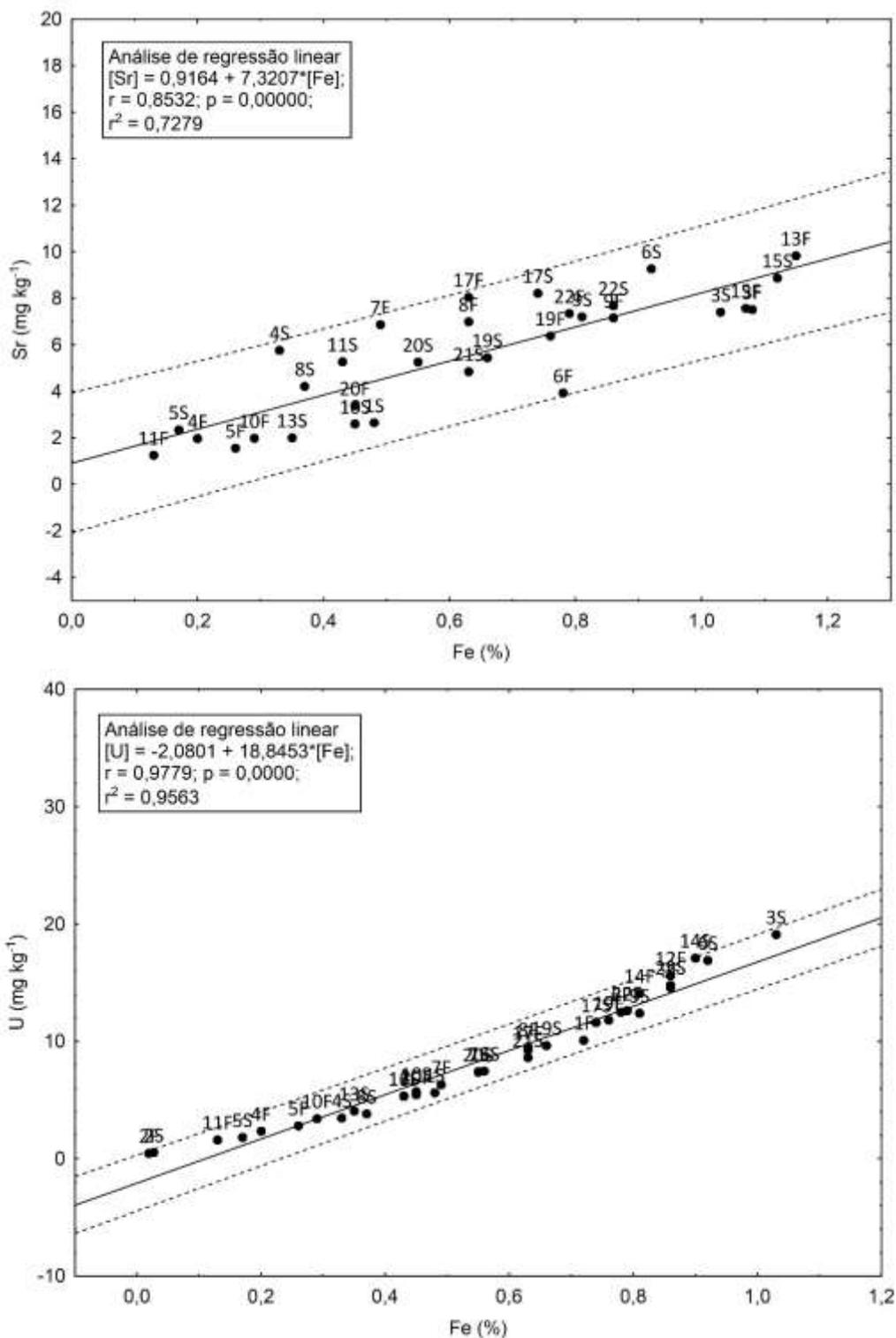


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

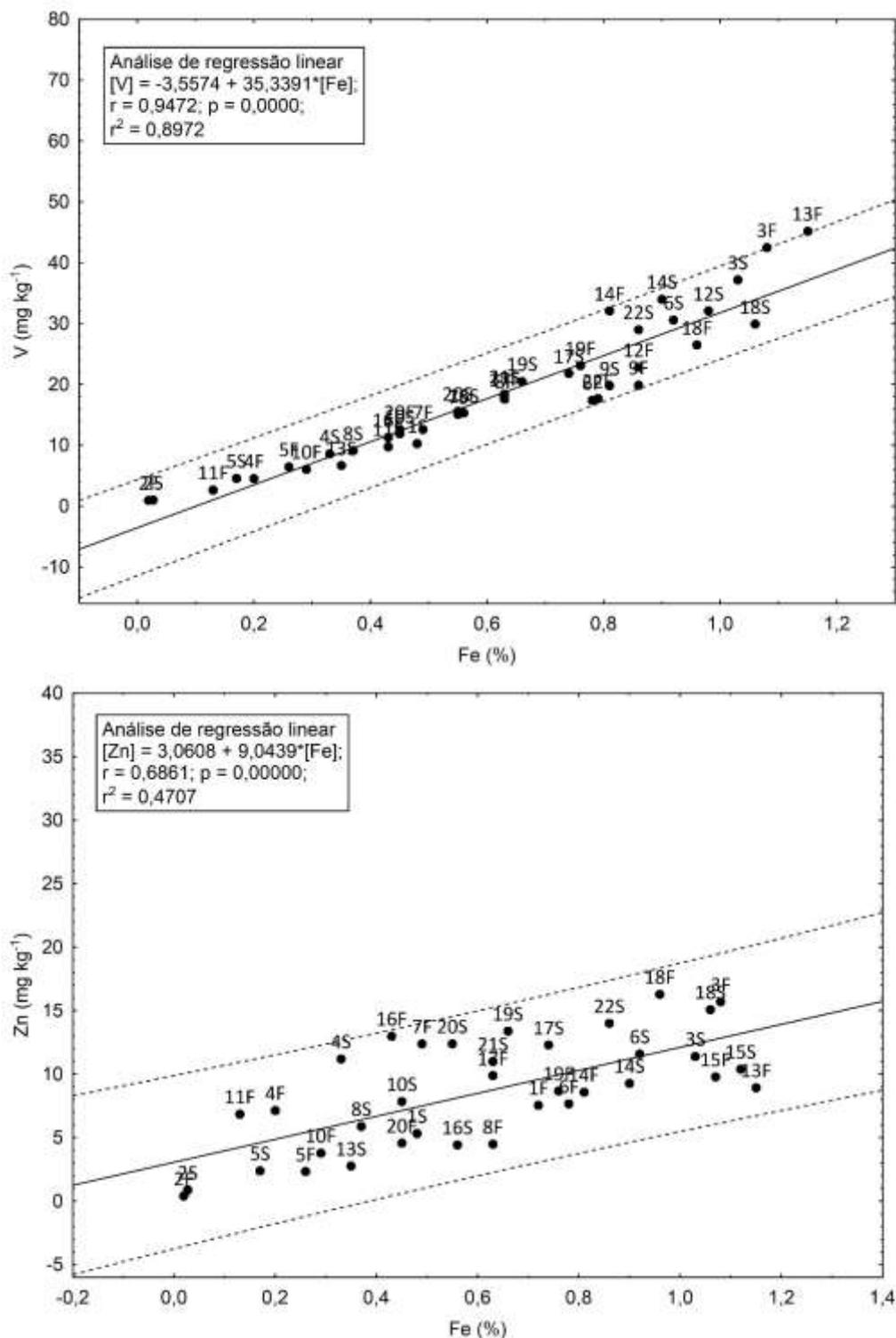


Figura 12. (Continuação) Análise de regressão linear entre a concentração do Fe e as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

4.3.6. Determinação dos índices de poluição dos solos urbanos de Aracaju.

Através da base geoquímica determinada, a contribuição antrópica e o grau de poluição por elementos químicos no solo podem ser avaliados por meio do fator de enriquecimento (FE) e pelo índice de geoacumulação (Igeo), como índices de qualidade do solo. Os cálculos de índice de geoacumulação (Igeo) e fator de enriquecimento (FE) foram feitos por meio das equações apresentadas no tópico (2.3.), Eq. 1 e Eq. 2, onde, através da equação da reta obtida da análise de regressão linear (Figura 12), foi possível determinar o valor de concentração teórico do elemento, relativo ao valor de concentração proporcional do Fe na mesma amostra, como valor de background. Dessa forma, as equações 1 e 2 ficaram simplificadas, como mostra a equação 10 e 11:

$$FE = \frac{(C_x)Amostra}{(C_t)Téorico} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$Igeo = \log_2 \left(\frac{C_x}{C_t \times 1,5} \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

em que, C_x a concentração do elemento na amostra e C_t a concentração teórica do elemento na amostra como *background*.

As Tabelas 23 e 24 mostram os resultados dos valores de FE e Igeo para as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solo urbano de Aracaju.

A representação gráfica gerada, plotada das Tabelas 23 e 24, podem ser visualizadas através das Figuras 13 e 14, respectivamente, que mostram que, para a concentração de As, somente as amostras 12S e 18F apresentaram $FE < 3$ (1,59 e 1,68) respectivamente, indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas. Nas amostras 12S e 18F, os valores de Igeo ($1 < Igeo \leq 2$) classificam essas frações dos P12 e P18 como moderadamente poluídas. Com relação ao elemento Cd, as amostras 8S, 11S e 13S apresentaram FE (2,07, 1,57 e 2,30), respectivamente, indicando pouco enriquecimento

por fontes antrópicas. Os valores de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$) nas amostras 8S, 11S e 13S classificaram essas amostras como não poluídas a moderadamente poluídas, e na amostra 4S, o valor de FE (5,58) indicou enriquecimento moderado por fontes antrópicas e o valor de Igeo (1,89) classifica esse solo como moderadamente poluído por fontes antrópicas. Para o elemento Co, os valores de FE, nas amostras 9S, 18S e 18F, (1,89, 1,56 e 1,96), respectivamente, mostraram pouco enriquecimento. Os valores de Igeo nestas amostras ($0 < Igeo \leq 1$) classificaram o solo, nesse ambiente, como não poluído a moderadamente poluído.

Tabela 23. Fator de enriquecimento (FE) dos elementos químicos das amostras de solo urbano de Aracaju-SE.

Amostra	Elementos																	
	As	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	U	V	Zn
1S	0,00	0,96	0,92	0,77	0,72	0,43	0,54	1,03	0,00	0,93	0,69	1,05	0,52	0,00	0,60	0,81	0,77	0,72
1F	0,00	0,80	1,12	0,70	1,21	0,35	0,38	1,92	0,00	0,72	0,51	0,66	0,31	1,03	0,42	0,88	0,46	0,79
2S	0,00	0,00	0,00	-8,35	0,00	-0,39	-0,97	0,63	0,00	1,40	0,43	0,00	0,69	0,00	0,00	-0,34	-0,39	0,27
2F	0,00	0,00	0,00	-3,41	0,00	-0,38	-0,41	0,50	0,00	2,25	0,23	0,00	0,27	0,00	0,00	-0,27	-0,33	0,13
3S	1,09	0,90	0,59	1,16	0,65	1,12	0,45	1,04	0,00	0,90	1,16	1,00	0,89	0,00	0,88	1,10	1,13	0,92
3F	0,00	1,10	0,74	1,41	1,47	1,15	0,48	0,81	0,87	1,22	0,92	1,21	0,56	0,00	0,85	1,35	1,23	1,22
4S	1,20	5,58	0,75	1,05	2,41	0,62	0,89	1,04	0,00	2,37	1,81	1,21	1,28	0,00	1,73	0,84	1,06	1,85
4F	0,00	0,00	0,00	0,94	0,96	1,13	1,24	0,80	0,00	1,86	0,61	1,34	0,55	0,00	0,83	1,39	1,30	1,47
5S	1,34	0,00	1,00	1,41	0,00	3,32	1,18	1,24	0,00	0,81	1,00	1,52	0,63	0,00	1,09	1,61	1,87	0,52
5F	0,00	0,00	0,95	1,10	0,00	1,41	0,92	1,07	0,00	0,79	0,84	1,19	0,50	0,00	0,55	1,00	1,15	0,43
6S	0,91	0,95	1,09	1,17	0,81	1,23	1,04	1,30	0,00	0,98	1,13	1,11	0,99	0,00	1,21	1,11	1,06	1,02
6F	0,84	0,82	1,03	0,88	0,76	0,73	0,74	1,40	0,00	0,65	0,71	0,83	0,51	0,00	0,59	0,99	0,72	0,76
7S	0,00	0,92	1,36	1,04	1,36	1,06	1,76	1,57	1,14	1,19	2,30	1,26	1,83	0,00	2,14	0,89	0,95	2,08
7F	0,98	1,00	1,36	0,96	1,35	1,17	1,56	1,26	0,00	1,21	1,47	1,11	1,16	0,00	1,53	0,88	0,92	1,66
8S	0,00	2,07	1,33	1,11	1,11	0,87	1,59	1,73	0,00	1,16	1,16	0,62	0,83	0,00	1,16	0,78	0,96	0,92
8F	0,00	0,89	0,66	0,94	0,65	0,91	0,59	0,77	0,00	0,82	0,54	0,91	0,41	0,00	1,27	0,97	0,94	0,51
9S	0,97	0,91	1,89	0,86	1,52	0,86	0,92	2,45	0,95	1,16	3,09	1,05	2,19	0,00	1,05	0,94	0,79	3,33
9F	1,02	0,95	1,25	0,82	1,51	0,79	0,82	1,14	0,00	1,09	1,90	1,21	1,10	0,74	0,99	1,03	0,74	2,85
10S	1,13	1,06	0,66	0,97	0,72	0,55	0,53	0,60	0,00	0,75	1,23	1,02	1,67	0,00	0,62	0,89	0,96	1,10
10F	0,00	-3,88	0,00	0,76	0,00	0,68	0,94	0,52	0,00	0,72	0,81	1,02	1,03	0,00	0,65	1,01	0,91	0,67
11S	0,73	1,57	1,10	0,86	4,71	0,72	1,50	2,31	0,00	1,06	3,44	1,54	1,60	0,00	1,30	0,89	0,84	5,06
11F	0,00	0,00	0,00	1,00	1,36	-6,33	1,15	0,89	0,00	1,01	1,15	1,00	0,71	0,00	0,67	4,35	2,57	1,62
12S	1,59	1,12	1,04	1,15	1,91	1,36	1,07	2,88	0,88	0,83	3,76	1,69	1,60	0,00	1,69	1,28	1,03	7,21
12F	1,35	1,04	1,04	0,95	2,27	1,16	1,09	2,98	0,83	0,86	4,50	1,90	1,21	0,00	2,86	1,10	0,85	9,87
13S	0,00	2,30	0,00	0,64	1,13	0,75	0,83	0,49	0,00	0,49	0,55	0,58	0,74	0,00	0,57	0,90	0,76	0,44
13F	0,91	1,15	0,92	1,40	0,35	1,79	1,10	0,59	0,00	0,89	0,65	1,35	0,59	0,84	1,05	1,41	1,22	0,66
14S	1,32	0,94	1,06	1,23	2,32	1,13	0,90	1,21	0,91	0,80	0,77	1,14	0,83	0,00	1,69	1,15	1,20	0,83
14F	1,25	0,87	1,03	1,31	2,08	1,28	0,94	0,90	0,00	1,11	1,08	1,08	1,00	0,00	2,12	1,07	1,28	0,83
15S	0,92	1,14	0,90	1,76	0,66	1,96	1,07	0,70	1,17	1,16	0,63	1,53	1,08	1,12	0,97	1,49	1,48	0,79
15F	0,00	1,08	0,97	1,71	0,51	2,16	1,29	0,69	1,17	1,31	0,56	1,59	1,22	0,00	0,87	1,37	1,31	0,77
16S	0,90	0,79	0,77	0,96	0,45	1,03	1,56	0,75	0,00	0,75	0,79	1,04	1,33	0,00	2,29	0,88	0,94	0,55
16F	0,94	1,23	0,67	1,18	0,40	1,21	2,11	0,90	0,00	1,26	1,06	1,48	1,87	0,00	4,87	0,88	0,97	1,87
17S	0,00	0,87	1,29	0,98	0,86	1,17	1,44	2,56	0,00	0,99	2,16	0,95	1,98	0,00	1,30	0,98	0,96	1,26
17F	0,00	0,92	1,05	1,01	0,96	1,06	1,61	1,57	0,00	1,14	1,35	0,92	1,25	0,00	1,46	0,95	0,96	1,13
18S	1,06	1,10	1,56	0,95	1,49	2,48	2,48	1,63	3,47	1,03	1,31	1,04	5,47	0,00	2,13	1,37	0,88	1,19
18F	1,68	1,02	1,96	0,94	1,24	2,20	2,34	1,79	2,40	1,14	1,49	0,91	4,03	1,26	1,81	1,21	0,87	1,39

19S	0,00	0,89	1,10	0,96	0,81	0,91	0,83	0,86	0,99	1,24	1,65	1,03	1,01	0,00	0,95	0,93	1,04	1,48
19F	0,52	0,82	0,91	1,52	0,70	0,73	0,77	0,84	0,87	1,92	1,22	0,74	0,85	0,00	0,99	0,96	0,99	0,87
20S	0,68	0,89	0,90	0,98	0,82	0,92	0,80	1,25	0,00	0,76	1,71	0,82	1,66	0,00	1,06	0,89	0,98	1,54
20F	0,00	1,11	0,66	1,29	0,42	0,73	0,89	1,25	0,00	1,12	1,34	0,67	1,02	0,00	0,81	0,85	1,02	0,64
21S	0,92	0,87	1,16	1,01	1,08	0,65	0,72	1,22	0,00	1,14	1,05	0,71	1,02	0,00	0,88	0,88	0,98	1,26
22S	0,63	0,85	1,07	1,19	1,04	0,95	0,99	1,02	1,06	0,94	1,80	1,02	1,18	0,00	1,07	1,05	1,08	1,29
22F	0,00	0,85	1,04	0,87	1,25	0,56	0,70	1,27	1,15	0,94	1,12	0,68	0,96	0,00	1,10	0,98	0,73	1,86

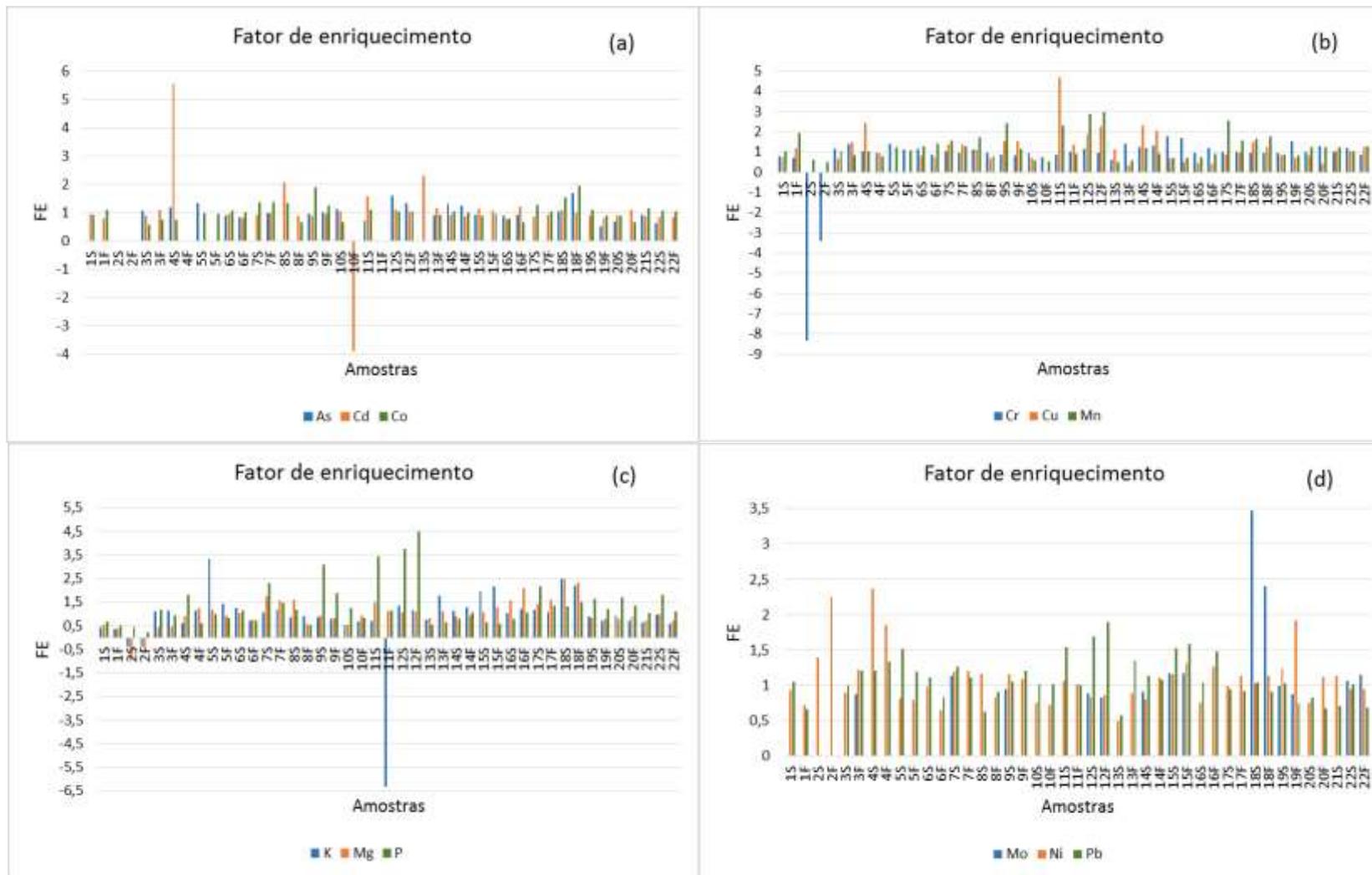


Figura 13. Valores dos fatores de enriquecimento das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.

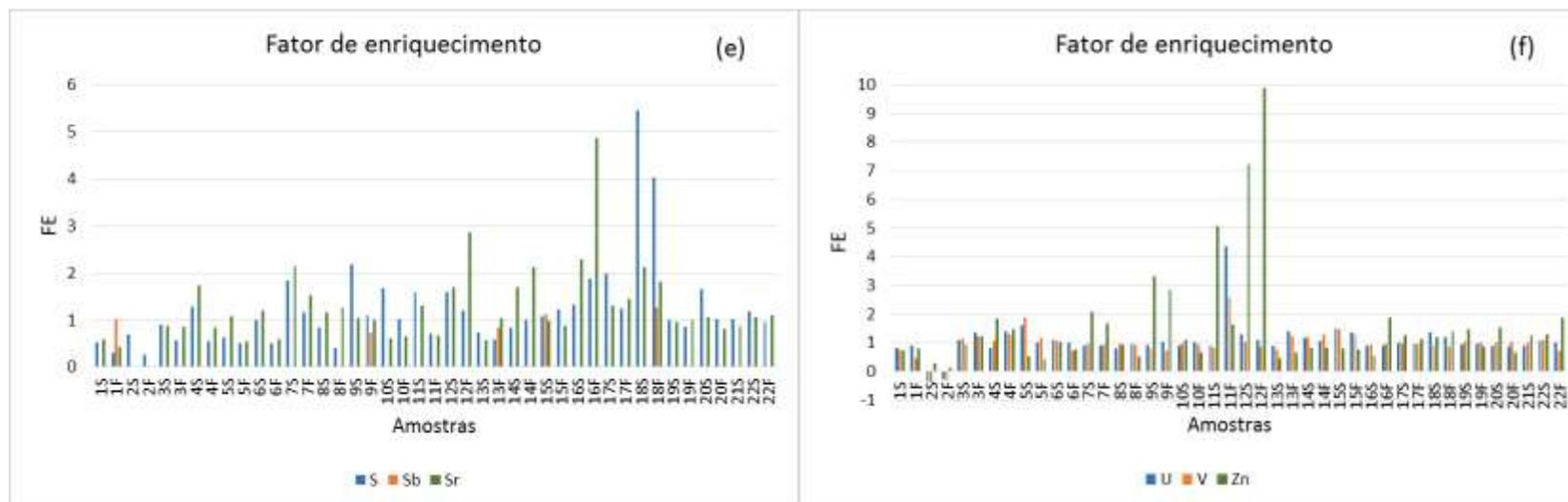


Figura 13. (Continuação) Valores dos fatores de enriquecimento das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.

Tabela 24. Índice de geoacumulação (Igeo) dos elementos químicos nas amostras de solo urbano de Aracaju-SE.

Amostra	Elementos																	
	As	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	U	V	Zn
1S	0,00	-0,64	-0,71	-0,96	-1,06	-1,81	-1,48	-0,55	0,00	-0,70	-1,12	-0,52	-1,53	0,00	-1,33	-0,89	-0,97	-1,06
1F	0,00	-0,91	-0,42	-1,10	-0,31	-2,09	-1,98	0,36	0,00	-1,06	-1,54	-1,18	-2,29	-0,54	-1,85	-0,77	-1,70	-0,93
2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,25	0,00	-0,10	-1,81	0,00	-1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	-2,48
2F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,59	0,00	0,58	-2,69	0,00	-2,47	0,00	0,00	0,00	0,00	-3,56
3S	-0,47	-0,74	-1,34	-0,38	-1,22	-0,42	-1,73	-0,52	0,00	-0,74	-0,37	-0,59	-0,76	0,00	-0,78	-0,44	-0,41	-0,70
3F	0,00	-0,44	-1,03	-0,09	-0,03	-0,38	-1,66	-0,88	-0,78	-0,30	-0,71	-0,32	-1,42	0,00	-0,82	-0,16	-0,29	-0,29
4S	-0,33	1,89	-0,99	-0,51	0,68	-1,27	-0,75	-0,53	0,00	0,66	0,27	-0,31	-0,23	0,00	0,21	-0,84	-0,50	0,30
4F	0,00	0,00	0,00	-0,67	-0,64	-0,41	-0,27	-0,90	0,00	0,31	-1,31	-0,16	-1,45	0,00	-0,86	-0,11	-0,21	-0,03
5S	-0,17	0,00	-0,59	-0,08	0,00	1,15	-0,35	-0,27	0,00	-0,90	-0,59	0,02	-1,24	0,00	-0,46	0,10	0,32	-1,53
5F	0,00	0,00	-0,66	-0,45	0,00	-0,09	-0,70	-0,48	0,00	-0,93	-0,84	-0,34	-1,58	0,00	-1,44	-0,59	-0,38	-1,80
6S	-0,72	-0,66	-0,46	-0,36	-0,89	-0,28	-0,53	-0,21	0,00	-0,62	-0,41	-0,44	-0,59	0,00	-0,31	-0,44	-0,51	-0,56
6F	-0,84	-0,88	-0,54	-0,77	-0,99	-1,03	-1,03	-0,10	0,00	-1,21	-1,09	-0,85	-1,56	0,00	-1,34	-0,60	-1,05	-0,98
7S	0,00	-0,70	-0,14	-0,53	-0,14	-0,50	0,23	0,07	-0,39	-0,34	0,62	-0,25	0,29	0,00	0,52	-0,75	-0,66	0,47
7F	-0,61	-0,58	-0,14	-0,64	-0,15	-0,36	0,06	-0,25	0,00	-0,31	-0,03	-0,44	-0,37	0,00	0,03	-0,77	-0,71	0,14
8S	0,00	0,47	-0,17	-0,43	-0,43	-0,78	0,09	0,20	0,00	-0,37	-0,37	-1,27	-0,86	0,00	-0,37	-0,94	-0,65	-0,71
8F	0,00	-0,75	-1,18	-0,68	-1,20	-0,72	-1,34	-0,97	0,00	-0,87	-1,46	-0,72	-1,86	0,00	-0,24	-0,62	-0,67	-1,55
9S	-0,63	-0,71	0,33	-0,81	0,02	-0,80	-0,71	0,71	-0,66	-0,37	1,04	-0,51	0,55	0,00	-0,51	-0,67	-0,93	1,15
9F	-0,55	-0,66	-0,26	-0,88	0,01	-0,93	-0,87	-0,39	0,00	-0,46	0,34	-0,31	-0,45	-1,01	-0,60	-0,54	-1,02	0,93
10S	-0,40	-0,51	-1,19	-0,62	-1,06	-1,45	-1,49	-1,33	0,00	-0,99	-0,29	-0,55	0,16	0,00	-1,28	-0,75	-0,64	-0,45
10F	0,00	0,00	0,00	-0,98	0,00	-1,15	-0,68	-1,54	0,00	-1,06	-0,90	-0,56	-0,54	0,00	-1,20	-0,57	-0,73	-1,17
11S	-1,04	0,07	-0,44	-0,79	1,65	-1,06	0,00	0,63	0,00	-0,49	1,20	0,03	0,10	0,00	-0,21	-0,76	-0,84	1,76
11F	0,00	0,00	0,00	-0,58	-0,14	0,00	-0,38	-0,76	0,00	-0,57	-0,38	-0,58	-1,08	0,00	-1,16	1,54	0,77	0,11
12S	0,09	-0,42	-0,53	-0,38	0,35	-0,14	-0,49	0,94	-0,77	-0,85	1,33	0,17	0,09	0,00	0,17	-0,23	-0,54	2,27
12F	-0,15	-0,53	-0,53	-0,66	0,60	-0,37	-0,46	0,99	-0,85	-0,81	1,59	0,34	-0,31	0,00	0,93	-0,44	-0,82	2,72
13S	0,00	0,62	0,00	-1,22	-0,41	-1,00	-0,86	-1,62	0,00	-1,61	-1,44	-1,36	-1,01	0,00	-1,38	-0,74	-0,98	-1,75
13F	-0,73	-0,39	-0,70	-0,10	-2,11	0,26	-0,44	-1,35	0,00	-0,75	-1,21	-0,15	-1,36	-0,84	-0,51	-0,09	-0,30	-1,18
14S	-0,19	-0,67	-0,50	-0,28	0,63	-0,40	-0,73	-0,31	-0,71	-0,90	-0,96	-0,40	-0,86	0,00	0,17	-0,38	-0,32	-0,86
14F	-0,26	-0,79	-0,54	-0,19	0,47	-0,23	-0,68	-0,73	0,00	-0,43	-0,48	-0,48	-0,58	0,00	0,50	-0,49	-0,23	-0,86
15S	-0,70	-0,40	-0,74	0,23	-1,19	0,38	-0,49	-1,11	-0,36	-0,38	-1,25	0,03	-0,47	-0,43	-0,62	-0,01	-0,02	-0,93
15F	0,00	-0,47	-0,62	0,19	-1,55	0,52	-0,22	-1,11	-0,35	-0,20	-1,43	0,08	-0,30	0,00	-0,79	-0,13	-0,19	-0,96
16S	-0,74	-0,93	-0,97	-0,64	-1,73	-0,55	0,05	-1,00	0,00	-1,00	-0,93	-0,53	-0,17	0,00	0,61	-0,77	-0,67	-1,46
16F	-0,68	-0,28	-1,15	-0,35	-1,92	-0,31	0,50	-0,73	0,00	-0,25	-0,50	-0,02	0,31	0,00	1,70	-0,76	-0,63	0,32
17S	0,00	-0,78	-0,22	-0,61	-0,80	-0,36	-0,06	0,77	0,00	-0,59	0,52	-0,66	0,40	0,00	-0,21	-0,62	-0,64	-0,25
17F	0,00	-0,71	-0,51	-0,58	-0,64	-0,51	0,10	0,06	0,00	-0,40	-0,15	-0,70	-0,26	0,00	-0,04	-0,67	-0,64	-0,41
18S	-0,49	-0,45	0,06	-0,65	-0,01	0,72	0,72	0,12	1,21	-0,55	-0,20	-0,52	1,87	0,00	0,51	-0,13	-0,77	-0,33
18F	0,16	-0,56	0,38	-0,67	-0,27	0,55	0,64	0,25	0,68	-0,39	-0,01	-0,72	1,42	-0,25	0,27	-0,31	-0,78	-0,11
19S	0,00	-0,76	-0,45	-0,65	-0,90	-0,72	-0,86	-0,79	-0,60	-0,28	0,14	-0,54	-0,57	0,00	-0,66	-0,69	-0,53	-0,02
19F	-1,53	-0,88	-0,72	0,02	-1,09	-1,03	-0,96	-0,84	-0,79	0,36	-0,30	-1,03	-0,82	0,00	-0,61	-0,64	-0,60	-0,78
20S	-1,15	-0,76	-0,74	-0,61	-0,86	-0,70	-0,91	-0,26	0,00	-0,97	0,19	-0,87	0,15	0,00	-0,50	-0,75	-0,61	0,04
20F	0,00	-0,43	-1,19	-0,22	-1,83	-1,05	-0,76	-0,26	0,00	-0,42	-0,16	-1,16	-0,55	0,00	-0,90	-0,81	-0,56	-1,22
21S	-0,70	-0,79	-0,37	-0,57	-0,47	-1,22	-1,06	-0,29	0,00	-0,40	-0,51	-1,08	-0,56	0,00	-0,77	-0,77	-0,61	-0,26

22S	-1,25	-0,83	-0,49	-0,33	-0,53	-0,67	-0,60	-0,55	-0,51	-0,67	0,27	-0,56	-0,35	0,00	-0,49	-0,52	-0,47	-0,22
22F	0,00	-0,82	-0,53	-0,79	-0,27	-1,43	-1,10	-0,24	-0,39	-0,68	-0,42	-1,13	-0,65	0,00	-0,45	-0,61	-1,05	0,31

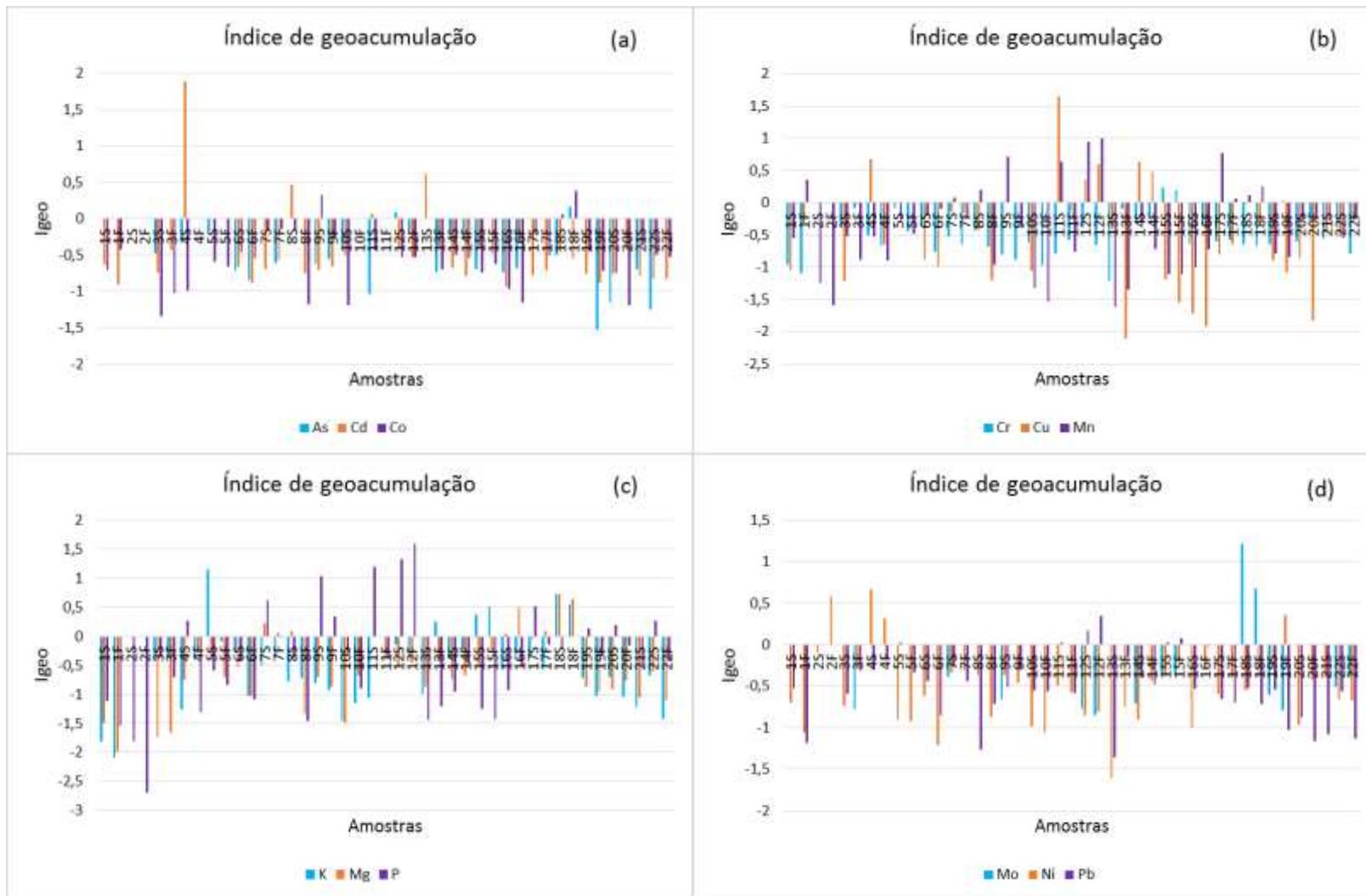


Figura 14. Valores de índice de geoacumulação das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.

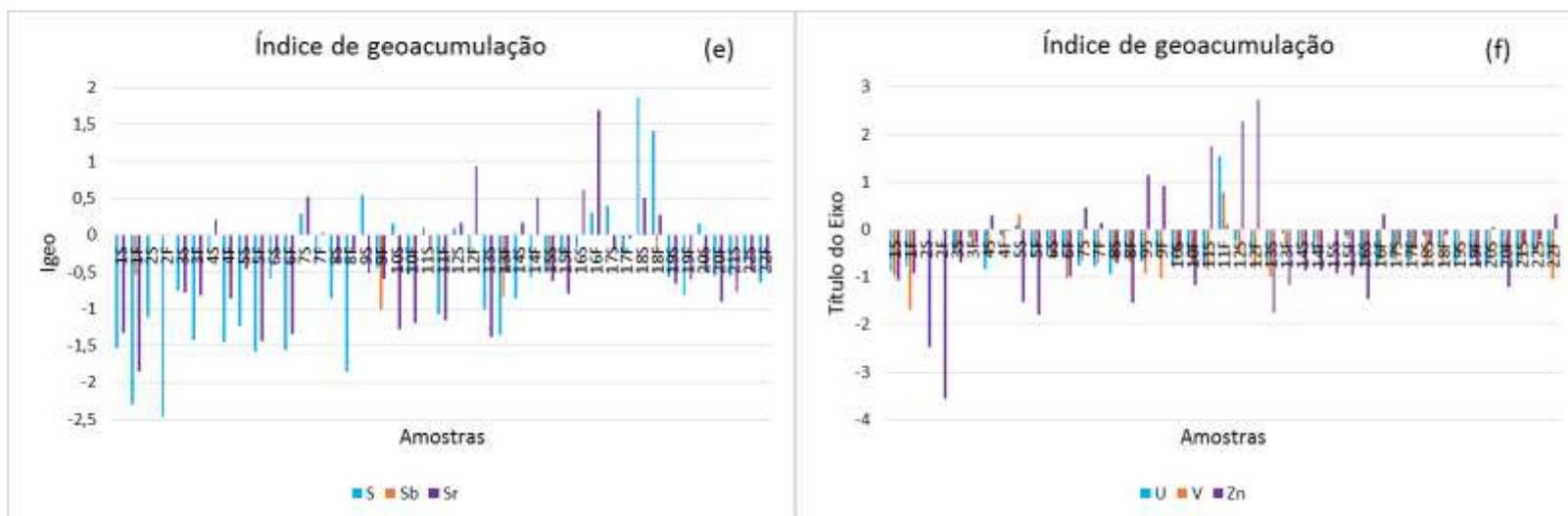


Figura 14. (Continuação) Valores de índice de geoacumulação das concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn nas amostras de solos urbanos de Aracaju.

As amostras 15S, 15F e 19F apresentaram valores de FE (1,76, 1,77 e 1,52), respectivamente para Cr, indicando pouco enriquecimento por influências antrópicas e os valores de Igeo (0,23, 0,19 e 0,02), respectivamente, classificaram o solo como não poluído a moderadamente poluído. Com relação ao elemento Cu, as amostras 4S, 9S, 9F, 12S, 12F, 14S e 14F apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$), indicando pouco enriquecimento do solo por Cu. Já na amostra 11S, o valor de FE (4,71) indicou um enriquecimento moderado. Os valores de Igeo nas amostras 4S, 9S, 9F, 12S, 12F, 14S e 14F ($0 < Igeo \leq 1$) classificaram esses solos como não poluídos a moderadamente poluídos, ao passo que, na amostra 11S, o valor de Igeo (1,65) classificou essa fração do P11 como moderadamente poluído. Para as amostras 1F, 7S, 8S, 9S, 11S, 12S, 12F, 17S, 17F, 18S e 18F, os valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$), para o elemento Mn, indicaram pouco enriquecimento por fontes antrópicas. Os valores de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$) nestas amostras classificaram estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos.

Nas amostras 13F, 15S, 15F, 18S e 18F, os valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$) indicaram pouco enriquecimento por K, e na amostra 5S, o FE (3,32) indicou enriquecimento moderado. Os valores de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), nas amostras 13F, 15S, 15F, 18S e 18F, classificaram estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Na amostra 5S, o valor de Igeo (1,15) classificou esta fração do P5 como moderadamente poluído por K. A amostra 5S está localizada no ponto de amostragem em uma praça, onde, possivelmente, o seu enriquecimento por K pode ter sido através da presença de fertilizantes muito comum nos tipos de solos utilizados nesses locais de uso público ou queima de biomassa.

Com relação às concentrações de Mg, as amostras 7S, 7F, 8S, 11S, 16S, 16F, 17F, 18S e 18F apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$) e Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), que indicaram pouco enriquecimento por fontes antrópicas, classificando estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Para o elemento P, as amostras 4S, 7S, 9F, 17S, 19S, 20S e 22S apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$), indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas. Nas amostras 9S, 11S, 12S e 12F, os valores de FE ($3,0 < FE < 5,0$) indicaram enriquecimento moderado. Os valores de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), nas amostras 4S, 7S, 9F, 17S, 19S, 20S e 22S, classificaram estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Nas amostras 9S, 11S, 12S e 12F, os valores de Igeo ($1 < Igeo \leq 2$) classificaram estes solos como moderadamente poluídos. Com exceção das amostras 19S e 11S, as amostras 4S, 7S, 9F, 12S, 12F, 17S, 20S e 22S foram de pontos

de amostragem localizados em praças, onde o enriquecimento de P, nos solos, pode estar relacionado com a presença de fertilizantes (CHEN *et al.*, 2021; POBLETE-GRANT *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021) nesse tipo de solo utilizado em locais de uso público e paisagens urbanas, além disso, o P também pode ser proveniente do tráfego de veículos e resíduos urbanos.

As concentrações de Mo, nas amostras 18S e 18F apresentaram valores de FE (3,47 e 2,40), indicando enriquecimento moderado e pouco enriquecimento por fontes antrópicas, respectivamente. Na amostra 18S, o valor de Igeo (1,21) classificou esta fração do P18 como moderadamente poluída ($1 < Igeo \leq 2$) e a amostra 18F apresentou valor de Igeo (0,68), sendo esta fração classificada como não poluída a moderadamente poluída ($0 < Igeo \leq 1$). Para o Ni, as amostras 2F, 4S, 4F e 19F apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$) e de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas, classificando estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Nas amostras 5S, 11S, 12S, 12F, 15S e 15F, os valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$) e de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), para o elemento Pb, indicaram que estes solos apresentaram pouco enriquecimento por atividades humanas, sendo classificados como não poluídos a moderadamente poluídos.

Para descrição de S, as amostras 7S, 9S, 10S, 11S, 12S, 16F, 17S e 20S apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$), indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas, já, nas amostras 18S e 18F, os valores de FE (5,47 e 4,03), respectivamente, indicaram um enriquecimento grave e moderado por fontes antrópicas, respectivamente. Os valores de Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), nas amostras 7S, 9S, 10S, 11S, 12S, 16F, 17S e 20S, classificaram estas frações dos solos como não poluídos a moderadamente poluídas, enquanto que, nas amostras 18S e 18F, os valores de Igeo (1,87 e 1,42), respectivamente, classificaram estas frações do P18 como moderadamente poluídas por S. As amostras 7S, 9S, 10S, 12S, 17S e 20S foram localizadas nos pontos de amostragem em praças públicas, onde o elemento S também pode estar associado ao uso de fertilizantes nestes tipos de solos. O tráfego de veículos e resíduos urbanos nessas áreas também podem ser fontes de S.

É possível observar, nas Tabelas 23 e 24, que o metalóide Sb apresentou valores baixos de FE e Igeo, no entanto, não foi possível classificar os solos através dos índices de qualidade do solo para Sb, devido à pequena quantidade de amostras em que o

elemento químico foi encontrado. A concentração de Sb foi quantificada somente nas amostras 1F, 9F, 13F, 15S e 18F, fazendo com que a determinação da base geoquímica (Figura 12) seja em função de apenas cinco amostras contra 38 amostras, que não apresentaram concentração de Sb. Desta forma, não foi possível avaliar a presença de Sb nas amostras através do FE e Igeo. Para o elemento Sr, as amostras 4S, 7S, 7F, 12S, 12F, 14S, 14F, 16S, 18S e 18F apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$), indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas, classificando os solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Na amostra 16F, a concentração de Sr contribuiu para um enriquecimento moderado por fontes antrópicas, para o valor de FE (4,87) e valor de Igeo (1,70), classificando esta amostra como moderadamente poluída.

As amostras 5S e 11F apresentaram valores de FE (1,61 e 4,35) e valores de Igeo (0,10 e 1,54), para U, respectivamente, indicando pouco e moderado enriquecimento, classificando a amostra 5S como não poluída e a amostra 11F como moderadamente poluída, provavelmente por processos naturais, que podem causar desequilíbrios na relação do U com o Fe. Nas amostras 5S e 11F, os valores de FE (1,87 e 2,57) e Igeo (0,32 e 0,77) para o elemento V, indicaram pouco enriquecimento por fontes antrópicas, classificando estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Para o elemento Zn, as amostras 4S, 7S, 7F, 9F, 11F, 16F, 20S e 22F apresentaram valores de FE ($1,5 < FE \leq 3,0$) e Igeo ($0 < Igeo \leq 1$), indicando pouco enriquecimento por fontes antrópicas, sendo classificados estes solos como não poluídos a moderadamente poluídos. Na amostra 9S, valores de FE (3,33) e Igeo (1,15), indicaram um enriquecimento moderado, classificando esta fração do solo como moderadamente poluída. As amostras 11S, 12S e 12F apresentaram valores de FE (5,06, 7,21 e 9,87), respectivamente, indicando enriquecimento grave por influências antrópicas. A amostra 11S apresentou valor de Igeo (1,76), sendo classificada como moderadamente poluída. Já as amostras 12S e 12F do P12 apresentaram valores de Igeo (2,27 e 2,72), respectivamente, classificando o solo como moderadamente a fortemente poluído por Zn.

As amostras 1S, 2S, 3S, 3F, 5F, 6S, 6F, 8F, 10F, 20F e 21S não apresentaram enriquecimento por fontes antrópicas de nenhum elemento químico determinando, pois os valores de fator de enriquecimento foram FE ($< 1,50$), dessa forma, os valores de índice de geoacumulação foram Igeo ($< 0,0$) para todos os elementos químicos, classificando estes solos como não poluídos, mostrando que são contribuidores para a base geoquímica estabelecida neste trabalho.

4.3.7. Matriz de correlação de Pearson

Todos os dados obtidos das concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras de solo urbano de Aracaju e da análise granulométrica foram submetidos a uma análise estatística através da matriz de correlação de Pearson. Esta análise estatística tem como objetivo avaliar as correlações entre as concentrações dos elementos químicos nas amostras, assim como as correlações das concentrações com a granulometria das amostras.

A [Tabela 25](#) mostra a matriz de correlação de Pearson gerada, utilizando as porcentagens granulométricas e concentrações de As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn, nas 22 amostras de solo urbano. As correlações foram consideradas significativas para um nível de 99% de confiança (valor de $p < 0,01$), sendo uma correlação forte e uma correlação considerada moderada para um nível de 95% de confiança (valor de $p < 0,05$) ([YANG, S. et al., 2020](#); [FERNANDES et al., 2018](#)).

Ocorreram fortes correlações significativas ($r > 0,82$, $p < 0,01$) entre as concentrações de Cd, Cr, K, Ni, Pb, U e V *versus* as concentrações de Al e Fe. Além disso, pode-se observar que estes metais traço apresentaram fortes correlações significativas entre eles mesmos. De acordo com a literatura, fortes correlações dos elementos com Al e Fe mostram que, provavelmente, estes elementos químicos são de origem natural, sendo característicos da geoquímica da região. Estes metais podem estar associados com minerais argissolos como hematita e goethita, que, em solos tropicais, formam os principais constituintes da fração de argila nos solos ([FERNANDES et al., 2018](#)). Correlações moderadas e significativas ($p < 0,01$) foram observadas entre Mg-Al ($r = 0,66$), Mg-Fe ($r = 0,69$), Co-Al ($r = 0,63$) e forte correlação Co-Fe (0,80), mostrando que esses elementos químicos podem estar ligados à mesma matriz geoquímica do solo.

A concentração de As apresentou moderada correlação significativa ($p < 0,01$) com As-Co (0,60), As-Pb (0,60), As-Sr (0,65) e baixas correlações com as concentrações de Al, Fe e todos os outros elementos químicos, sugerindo que presença de As no solo pode ser derivado de fontes antrópicas. Moderada correlação significativa ($p < 0,01$) foi obtida para Ca-Sr (0,72) e nenhuma correlação foi encontrada entre as concentrações de Ca com todos os elementos químicos, indicando que Ca e Sr podem ser derivados da mesma fonte. Além disso, foram observados moderadas correlações do Sr com as

concentrações de As, Ca, Co, Fe, K, Mg, Pb e S, indicando que podem ser da mesma fonte. Estas correlações possivelmente podem indicar que esses elementos podem ter origens de fontes distintas como fontes naturais e antrópicas.

Correlações significativas moderadas e fortes ($p < 0,01$) foram obtidas entre as concentrações de Cu, Mn, P e Zn ($0,64 \leq r \leq 0,92$). Estes elementos químicos apresentaram baixas correlações com todos os outros elementos, com exceção de Cu-Co (0,61) e Mn-Co (0,64). Portanto, as presenças de Cu, Mn, P e Zn, no solo, podem ser derivados da mesma fonte, como: emissões veiculares, desgaste de peças e pneus automotivos, desgastes de pintura e atividade de construções (HAN *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020; YANG, S. *et al.*, 2020).

Sódio, Mo e S apresentaram correlações significativas moderadas e fortes respectivamente com K, Mg, Mo e S, ($0,65 \leq r \leq 0,93$), Co, K, Mg, Na e S, ($0,67 \leq r \leq 0,84$) e Co, K, Mg, Mo, Na e Sr, ($0,61 \leq r \leq 0,93$) e baixas correlações com todos os outros elementos químicos, indicando que estes elementos químicos podem estar relacionados com a mesma fonte. Foi observado que o metaloide Sb apresentou baixas correlações com todos os elementos químicos. Assim, o Sb pode estar associado com atividades antrópicas.

As correlações entre as concentrações dos elementos nas amostras e a granulometria mostraram que todos os elementos químicos apresentaram correlações significativas e maiores com as partículas de areia muito fina, silte e argila. As correlações das concentrações dos elementos com as partículas de areia grossa, média e fina não foram estatisticamente significativas, com exceção para as correlações de areia grossa com Al (0,30), As (0,40) e Co (0,32), indicando uma pequena distribuição desses elementos nesta fração do solo. Correlações significativas foram observadas entre (A.m.f.-Ca), (A.m.f.-K), (A.m.f.-Mg) e (A.m.f.-S), com $r = 0,32$, $r = 54$, $r = 68$ e $r = 53$, respectivamente. Logo, pode indicar que esses macronutrientes estão distribuídos em maior proporção nas partículas de areia muito fina do solo. Sendo assim, através da matriz de correlação de Pearson, constata-se que as concentrações dos elementos estão distribuídas entre as partículas de menor granulometria do solo, nas frações de areia muito fina, silte e argila, onde a superfície de contato é maior, fazendo com que aumente a adsorção e retenção dos elementos inorgânicos nutrientes ou poluentes no solo.

Tabela 25. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações dos constituintes inorgânicos das amostras de solo urbano de Aracaju – SE e as granulometrias.

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	U	V	Zn	
Al	1																						
As	0,49 ^a	1																					
Ca	0,01	0,31 ^b	1																				
Cd	0,93^a	0,59 ^a	0,07	1																			
Co	0,63^a	0,60^a	0,11	0,74^a	1																		
Cr	0,97^a	0,47 ^a	0,02	0,93^a	0,61^a	1																	
Cu	0,40 ^a	0,58 ^a	0,29	0,56 ^a	0,61^a	0,42 ^a	1																
Fe	0,89^a	0,58 ^a	0,10	0,96^a	0,80^a	0,91^a	0,59 ^a	1															
K	0,90^a	0,57 ^a	0,04	0,91^a	0,71^a	0,85^a	0,41 ^a	0,83^a	1														
Mg	0,66^a	0,57 ^a	0,23	0,72^a	0,81^a	0,60^a	0,45 ^a	0,69^a	0,87^a	1													
Mn	0,22	0,45 ^a	0,33 ^b	0,38 ^b	0,64^a	0,20	0,67^a	0,43 ^a	0,28	0,44 ^a	1												
Mo	0,49 ^a	0,38 ^a	0,07	0,58 ^a	0,67^a	0,46 ^a	0,45 ^a	0,53 ^a	0,70^a	0,79^a	0,34 ^b	1											
Na	0,32 ^b	0,47 ^a	0,17	0,43 ^a	0,58 ^a	0,25	0,29	0,39 ^a	0,65^a	0,86^a	0,30	0,79^a	1										
Ni	0,82^a	0,43 ^a	0,07	0,84^a	0,72^a	0,88^a	0,49 ^a	0,86^a	0,76^a	0,64^a	0,28	0,56 ^a	0,35 ^b	1									
P	0,22	0,49 ^a	0,43 ^a	0,35 ^b	0,49 ^a	0,20	0,68^a	0,38 ^b	0,22	0,34 ^b	0,85^a	0,30	0,16	0,31 ^b	1								
Pb	0,91^a	0,60^a	0,25	0,93^a	0,65^a	0,89^a	0,59 ^a	0,88^a	0,83^a	0,64^a	0,45 ^a	0,47 ^a	0,30	0,77^a	0,51 ^a	1							
S	0,38 ^b	0,51 ^a	0,16	0,49 ^a	0,70^a	0,31 ^a	0,41 ^a	0,47 ^a	0,67^a	0,88^a	0,45 ^a	0,84^a	0,93^a	0,44 ^a	0,36 ^b	0,38 ^b	1						
Sb	0,45 ^a	0,39 ^a	-0,10	0,49 ^a	0,40 ^a	0,44 ^a	0,07	0,41 ^a	0,53 ^a	0,42 ^a	0,03	0,25	0,29	0,37 ^b	-0,05	0,40 ^a	0,23	1					
Sr	0,52 ^a	0,65^a	0,72^a	0,58 ^a	0,60^a	0,50 ^a	0,59 ^a	0,61^a	0,61^a	0,74^a	0,51 ^a	0,53 ^a	0,59 ^a	0,53 ^a	0,53 ^a	0,66^a	0,61^a	0,16	1				
U	0,94^a	0,57 ^a	0,04	1,00^a	0,72^a	0,95^a	0,53 ^a	0,96^a	0,92^a	0,72^a	0,34 ^b	0,58 ^a	0,44 ^a	0,84^a	0,30	0,92^a	0,48 ^a	0,50 ^a	0,57 ^a	1			
V	0,98^a	0,53 ^a	0,02	0,95^a	0,63^a	0,98^a	0,47 ^a	0,92^a	0,87^a	0,62^a	0,22	0,46 ^a	0,28	0,85^a	0,23	0,90^a	0,34 ^b	0,44 ^a	0,53 ^a	0,96^a	1		
Zn	0,21	0,49 ^a	0,51 ^a	0,35 ^b	0,34 ^b	0,19	0,64^a	0,34 ^b	0,21	0,25	0,77^a	0,24	0,11	0,23	0,92^a	0,55 ^a	0,22	-0,02	0,53 ^a	0,30	0,21	1	
A.g.	0,30 ^b	0,40 ^a	-0,05	0,28	0,32 ^b	0,24	0,20	0,29	0,24	0,21	0,05	0,03	0,02	0,16	0,10	0,29	0,10	0,24	0,13	0,27	0,27	0,07	
A.m.	-0,62 ^a	-0,61 ^a	-0,20	-0,63 ^a	-0,76 ^a	-0,58 ^a	-0,51 ^a	-0,66 ^a	-0,62 ^a	-0,70 ^a	-0,47 ^a	-0,46 ^a	-0,37 ^b	-0,57 ^a	-0,45 ^a	-0,64 ^a	-0,48 ^a	-0,36 ^b	-0,60 ^a	-0,62 ^a	-0,60 ^a	-0,37 ^b	
A.f.	-0,44 ^a	-0,46 ^a	-0,23	-0,41 ^a	-0,57 ^a	-0,40 ^a	-0,37 ^b	-0,48 ^a	-0,40 ^a	-0,54 ^a	-0,32 ^b	-0,30 ^b	-0,24	-0,38 ^b	-0,39 ^a	-0,43 ^a	-0,38 ^b	-0,25	-0,49 ^a	-0,41 ^a	-0,42 ^a	-0,26	
A.m.f.	0,41 ^a	0,32 ^a	0,32 ^b	0,46 ^a	0,60 ^a	0,42 ^a	0,45 ^a	0,51 ^a	0,54 ^a	0,68 ^a	0,50 ^a	0,51 ^a	0,50 ^a	0,47 ^a	0,40 ^a	0,47 ^a	0,53 ^a	0,06	0,62 ^a	0,46 ^a	0,40 ^a	0,35 ^b	
Silt.	0,51 ^a	0,47 ^a	0,28	0,49 ^a	0,65 ^a	0,49 ^a	0,44 ^a	0,55 ^a	0,49 ^a	0,64 ^a	0,45 ^a	0,44 ^a	0,32 ^b	0,50 ^a	0,49 ^a	0,52 ^a	0,45 ^a	0,29	0,59 ^a	0,49 ^a	0,50 ^a	0,35 ^b	
Arg.	0,48 ^a	0,42 ^a	0,24	0,50 ^a	0,57 ^a	0,48 ^a	0,33 ^b	0,53 ^a	0,44 ^a	0,49 ^a	0,34 ^b	0,45 ^a	0,23	0,50 ^a	0,36 ^b	0,48 ^a	0,34 ^b	0,36 ^b	0,46 ^a	0,50 ^a	0,49 ^a	0,30 ^b	

A.g.: Areia grossa // A. m.: Areia média. // A. f.: Areia fina. // A. m. f.: Areia muito fina. // Silt.: Silte. // Arg.: Argila.

a: Correlação significativa para nível de confiança p < 0,01 // b: Correlação significativa para nível de confiança p < 0,05.

4.3.8. Análise multivariada de dados

A análise multivariada de dados foi utilizada para avaliar as influências das concentrações dos elementos químicos (variáveis) nas 43 amostras de solos urbanos de Aracaju (nas duas frações: superfície e fundo), identificando as prováveis fontes e características de contaminação por constituintes inorgânicos. Foi construída a matriz de dados 43 x 22 para a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA), utilizando as concentrações dos constituintes inorgânicos das 43 amostras nas frações (S) e (F) (colocadas em linhas) para as concentrações dos 22 elementos químicos colocadas em colunas (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn). Os dados foram normalizados por meio do autoescalamamento da matriz de dados.

4.3.8.1. Análise de componente principal

As duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) foram usadas para avaliar a tendência dos dados, sendo suficientes para explicar 71,87% da variância total acumulada do sistema, apresentando autovalores maiores do que 1,0. Os valores de pesos maior do que 0,60 foram considerados significativos para avaliar o sistema de dados obtidos. A [Tabela 26](#) mostra os valores de pesos para as duas primeiras componentes principais, os autovalores, variância total e variância acumulada.

Tabela 26. Valores de pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais.

Elementos	Componentes principais	
	PC1	PC2
Al	-0,86	-0,39
As	-0,70	0,24
Ca	-0,23	0,61
Cd	-0,94	-0,23
Co	-0,85	0,10
Cr	-0,85	-0,41
Cu	-0,66	0,43
Fe	-0,92	-0,18
K	-0,91	-0,27
Mg	-0,85	0,04
Mn	-0,53	0,67
Mo	-0,70	0,06
Na	-0,59	0,13
Ni	-0,83	-0,24
P	-0,50	0,72
Pb	-0,90	-0,06
S	-0,67	0,22
Sb	-0,45	-0,38
Sr	-0,75	0,39
U	-0,93	-0,28
V	-0,87	-0,37
Zn	-0,46	0,71
Autovalores	12,53	3,27
Variância total (%)	56,99	14,87
Variância acumulada (%)	56,99	71,87

Os valores de pesos negativos e significativos das concentrações das variáveis Al (-0,86), As (-0,70), Cd (-0,94), Co (-0,85), Cr (-0,85), Cu (-0,66), K (-0,91), Mg (-0,85), Mo (-0,70), Ni (-0,83), Pb (-0,90), S (-0,67), Sr (-0,75), U (-0,93) e V (-0,87) na PC1, foram responsáveis por descrever 56,99% da variância total dos dados. A PC2 apresentou 14,87% da variância total dos dados para os valores de pesos positivos e significativos das variáveis Ca (0,61), Mn (0,67), P (0,72) e Zn (0,71). A distribuição espacial das variáveis está melhor representadas no gráfico de pesos e a distribuição espacial dos casos (amostras) no gráfico de escores, na [Figura 15\(a\) e \(b\)](#), respectivamente.

Através da [Figura 15\(b\)](#), foi possível observar uma tendência da formação de três grupos distintos de acordo com as concentrações determinadas dos elementos nas amostras de solo. O primeiro grupo foi formado pelas amostras 2S, 2F, 4F, 5S, 5F, 10F,

11F e 13S (cor verde), situando-se no eixo dos valores positivos da PC1 e negativos da PC2, recebendo menor influência dos pesos de todos os elementos e dos elementos considerados de origem antrópica, relatados no tópico anterior, mostrando que foram as amostras com as menores concentrações dos elementos. Seguindo essa tendência, o segundo grupo foi formado logo depois pelas amostras 1S, 1F, 4S, 6F, 7F, 8S, 8F, 10S, 16S, 20S, 20F e 21S (cor azul), situado no eixo dos valores positivos da PC1, recebendo moderada influência das contribuições dos pesos dos elementos, mostrando que, depois das amostras do grupo verde, menores concentrações foram encontradas nas amostras de cor azul. Todas estas amostras, com exceção das amostras 6F, 7F, 11F, 13S e 16S são amostras localizadas em áreas que sofrem menores influências por atividades antrópicas. As amostras 6F, 7F, 11F, 13S e 16S, foram agrupadas nestes dois grupos devido à maior mobilidade dos elementos nas suas frações.

O terceiro grupo (cor vermelha) foi formado pelo maior número de amostras, 3S, 3F, 6S, 7S, 9S, 9F, 11S, 14S, 14F, 16F, 17S, 17F, 19S, 19F, 22S, 22F, situado nos eixos dos valores negativos e positivos da PC1 e negativos e positivos da PC2. Neste grupo, observa-se que foi o grupo com maior influência das contribuições dos elementos de fontes naturais e antrópicas, sendo o grupo de amostras que apresentaram as maiores concentrações encontradas dos elementos químicos. No entanto, as amostras 12S, 12F, 13F, 15S, 15F, 18S e 18F, que se distanciaram dos três grupos formados, foram as amostras com as maiores concentrações para a maioria dos elementos determinados. As amostras 12S e 12F, do P12, localizadas em uma praça nas proximidades de grande avenida, apresentaram maior contribuição dos pesos das concentrações de As, Ca, Cu, Mn, P, Pb, Sr e Zn, onde a maioria desses elementos químicos foram avaliados através dos índices de poluição do solo como de origem antrópica, como emissões veiculares e desgastes de componentes (pneus, pastilhas de freios e óleos lubrificantes) (HAN *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020; YANG, S. *et al.*, 2020).

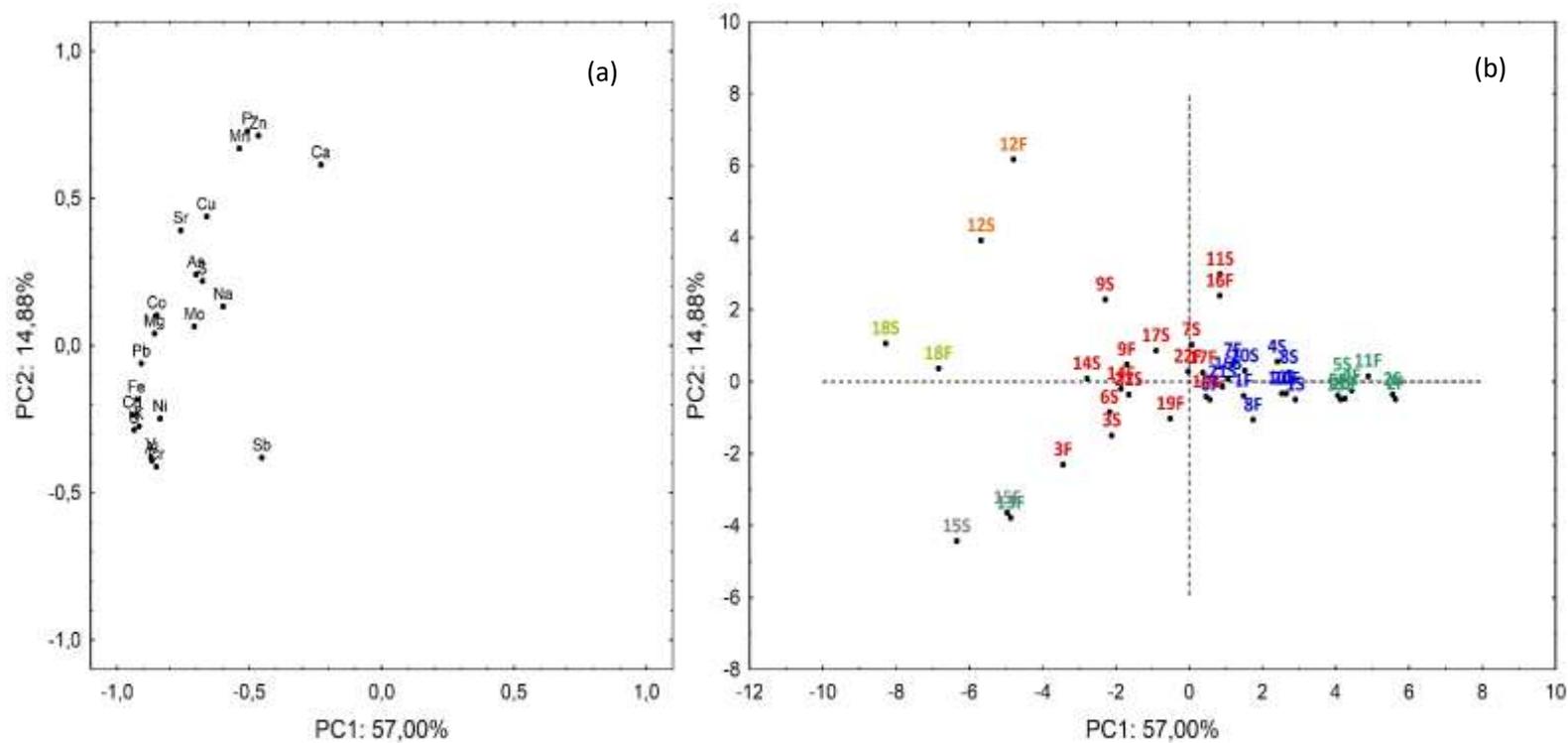


Figura 15. Gráfico de pesos (a) e scores (b) para a PC1 versus PC2 para as concentrações dos elementos das amostras de solo urbano de Aracaju.

A amostra 13F foi a fração que apresentou menor mobilidade dos elementos químicos do P13, tendo a contribuição dos pesos dos elementos Cd, Cr, Fe, K, Ni, Pb, Sb, U e V, principalmente do Sb, onde K e Sb podem ser de origem antrópica e os demais elementos químicos de origem natural, como mostraram os índices de poluição do solo. Esses elementos químicos foram encontrados em maiores concentrações nesta amostra. As amostras 15S e 15F, situadas no eixo dos valores negativos da PC1 e PC2, receberam influências dos pesos das concentrações de Al, Cd, Cr, Fe, K, Ni, Pb, Sb, U e V, principalmente do Sb, devido a suas maiores concentrações nestas amostras.

As amostras do P15, localizaram-se em área residencial, de alta densidade comercial com alto tráfego veicular, próximo de uma das principais avenidas de Aracaju. Através da avaliação da matriz de correlação das concentrações dos elementos Al, Cd, Cr, Fe, K, Ni, Pb, U e V, com exceção do Sb, estes podem ser de origem natural, no entanto, estes elementos químicos em algumas amostras podem ser de origem antrópica, como avaliado através dos índices de poluição do solo, onde K e Sb sofreram enriquecimento por fontes antrópicas nas mostras 15S e 15F.

Os pesos das concentrações de As, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, S, Sb, Sr e U contribuíram para a distribuição das amostras 18S e 18F no eixo dos valores negativos da PC1 e positivos da PC2, onde as concentrações de K, Mg, Mn, Mo, S e Sr foram de origem antrópica, os demais elementos de origem natural. Essas amostras foram de área residencial nas proximidades de mangue, com conexão para grande avenida com alta densidade de tráfego veicular. A [Figura 15\(a\)](#) mostra a separação dos elementos químicos caracterizados como de origem natural Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, U e V, situados no eixo dos valores negativos da PC1 e PC2, confirmando a análise estatística através da matriz de correlação de Pearson do tópico anterior.

4.3.8.2. Análise de agrupamento hierárquico

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) também foi aplicada para melhor visualização das similaridades das amostras de solo urbano coletado em Aracaju para formação dos grupos da PCA, utilizando os dados das concentrações dos elementos químicos. Os grupos foram formados através das distâncias das similaridades das variáveis e amostras. As concentrações dos elementos das amostras foram normalizadas por meio do autoescalamento, sendo as variáveis e amostras (casos) agrupadas

hierarquicamente, utilizando o método de Ward's para ligação interponto e o cálculo da distância entre as amostras e entre as variáveis foram a partir das distâncias Euclidianas.

A [Figura 16](#) mostra o dendrograma formado através da HCA, apresentando os grupos formados entre as variáveis de acordo com suas similaridades. É possível observar a formação de grupos distintos entre as variáveis. A formação do grupo formado pelos elementos Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, U e V pode ser melhor visualizado através da HCA, confirmando o que já foi observado na PCA e matriz de correlação de Pearson, estando estes grupos interligados por uma maior distância de ligação aos outros grupos, indicando que este grupo é formado por elementos da mesma fonte, de origem natural. Outro grupo foi formado por As, Cu, Ca, Sr, Mn, P, e Zn, com distâncias de ligação menor entre as concentrações de Cu e As, Ca e Sr, P, Zn e Mn, ambos os elementos químicos interligados, mostrando que possuem similaridades. Como avaliado pela matriz de correlação de Pearson, estes elementos químicos podem ser de fontes antrópicas distintas. O último grupo foi formado com distâncias de ligação menor entre as concentrações de Co, K e Mg, interligados com Mo, Na e S e uma maior distância de ligação com o Sb. Ambos os elementos possuem similaridades, indicando que podem ser da mesma fonte. Com exceção das concentrações de Mo, S e Sb, que são de fontes antrópicas, os metais Co, K, Mg podem ser tanto de fontes naturais quanto de fontes antrópicas, mostrando que as tendências observadas pela PCA, também foram confirmadas e complementadas pela HCA, estando de acordo com a análise estatística por meio da matriz de correlação de Pearson.

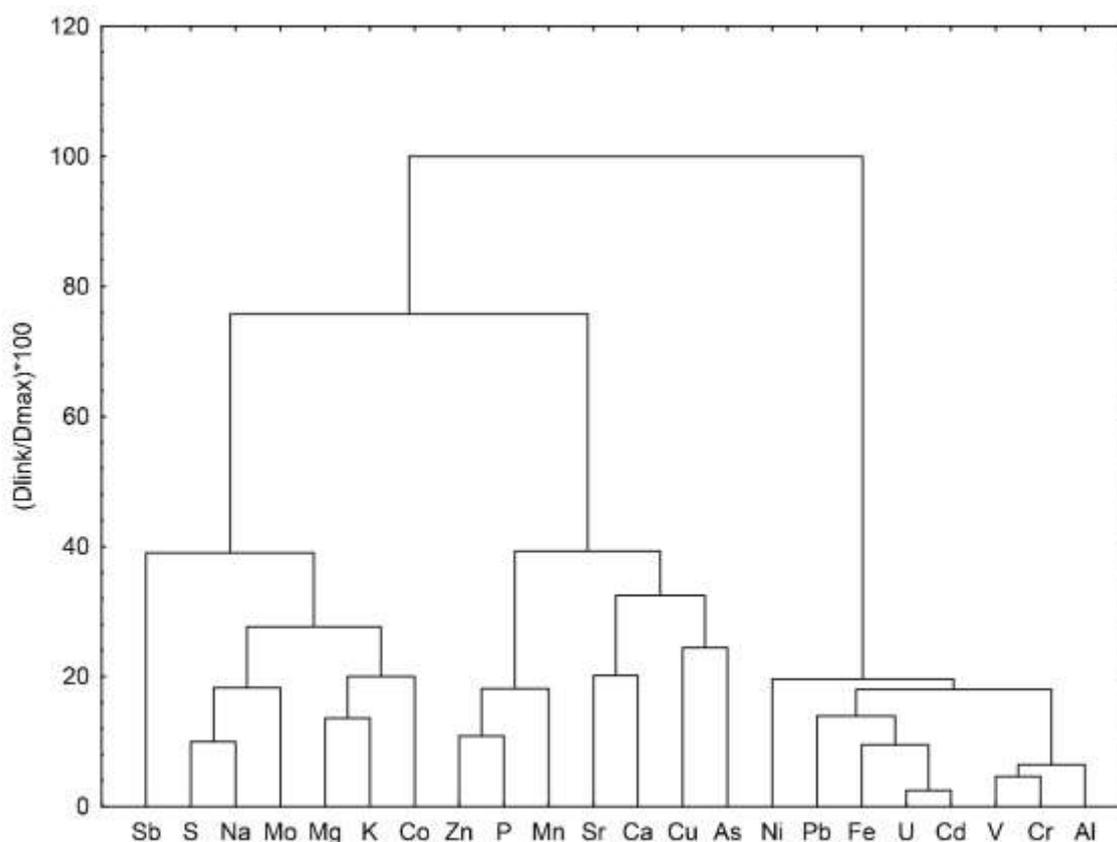


Figura 16. Dendrograma das variáveis do sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's, aplicados nas amostras de solo urbano coletadas em Aracaju.

A [Figura 17](#) mostra o dendrograma da HCA aplicada nas amostras de solo urbano de Aracaju, sendo os casos analisados. Foi traçada uma linha de Fenon, que delimita aproximadamente a metade da distância Euclidiana total, para melhor visualização dos grupos formados. Como observado pela PCA, o dendrograma da HCA mostra a formação dos grupos por meio das suas similaridades, os grupos das amostras na cor verde e azul foram formados pelas amostras que apresentaram as menores concentrações dos elementos, apresentando menores distâncias de ligação entre as amostras do grupo na cor verde, sendo esse grupo interligado com maior distância de ligação com o grupo das amostras na cor azul. O grupo das amostras na cor vermelha, formado pelas amostras que apresentaram maiores concentrações para a maioria dos elementos químicos determinados, apresentou uma grande distância de ligação com os grupos na cor verde e azul, mostrando que o grupo em vermelho possui baixa similaridade com os outros dois grupos. Pode ser observado que as amostras 12S, 12F, 13F, 15S, 15F, 18S e 18F, que se

distanciaram dos três grupos formados, mostram distâncias de ligação menores entre 12S e 12F, 18S e 18F interligadas com maior distância de ligação e 3F e 15F, 13F e 15S ambas interligadas, sendo as amostras que apresentaram altas concentrações para a maioria dos constituintes inorgânicos. Desta forma, foi possível mostrar, através da HCA, as tendências observadas pela PCA por meio das similaridades entre as amostras.

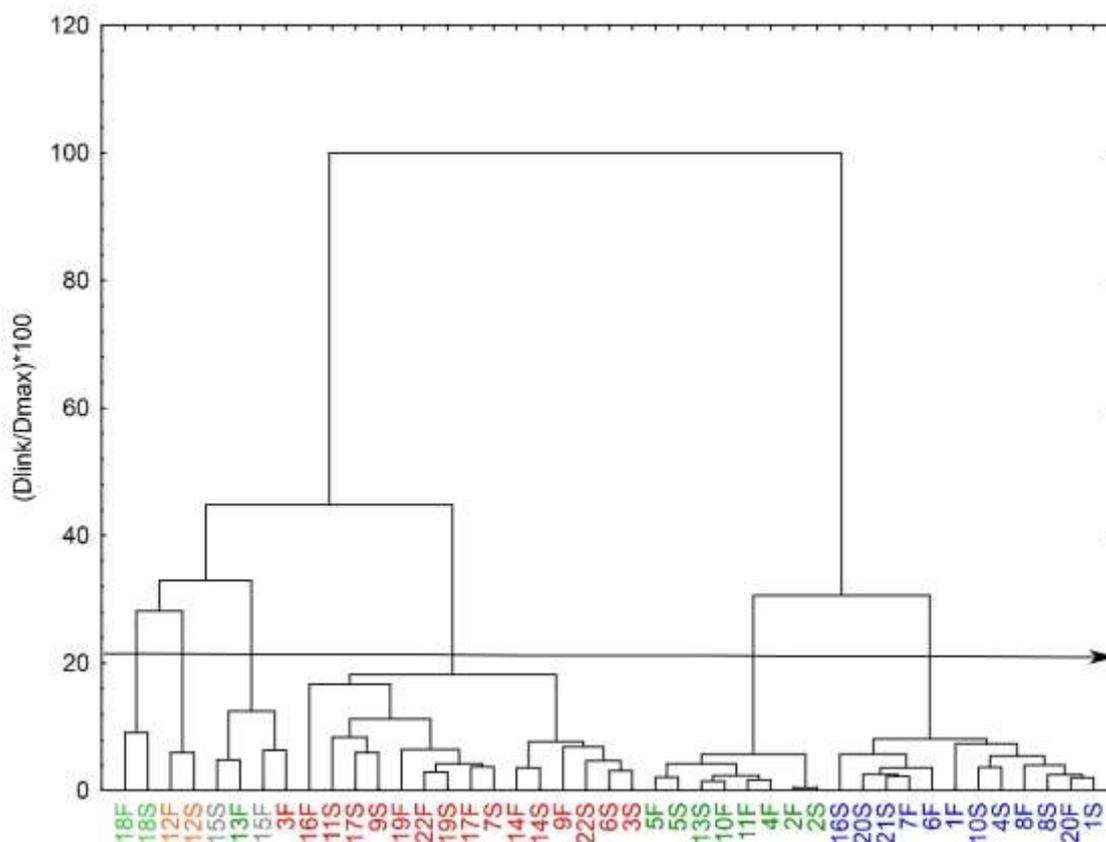


Figura 17. Dendrograma das amostras (casos) de solo urbano no sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's.

4.4. Considerações finais

O método analítico otimizado através de ferramentas quimiométricas, para extração de constituintes inorgânicos em amostras de solo urbano de Aracaju, utilizando bloco digestor com sistema fechado, se mostrou eficiente para detecção por ICP OES.

O procedimento de preparo da amostra de solo urbano, utilizando ácidos diluídos sem fazer uso de HF, se mostrou satisfatório, sendo a qualidade dos resultados garantida através das análises de seis materiais de referência certificado (CRM). Os resultados das análises de CRM mostraram que o método analítico para determinação dos constituintes inorgânicos apresentou boa exatidão e precisão para uma análise quantitativa. Além disso, a comparação entre o método de digestão total e o método de extração através da análise de regressão linear, mostrou que o método proposto apresentou boa exatidão. Desta forma, o método analítico proposto foi aplicado para a determinação de 22 constituintes inorgânicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn) em 43 amostras de solo urbano (22 amostras superficiais e 21 amostras de fundo) coletadas em Aracaju, empregando a detecção por ICP OES.

De acordo com os VRQs estabelecidos pela Resolução nº 420/2009 do CONAMA e pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) através da Resolução nº 01/2019, somente as amostras 2S e 2F do ponto de amostragem P2, apresentaram concentrações dos constituintes inorgânicos menores do que os VRQs, sendo classificado como solo de Classe 1. O fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) mostraram que somente as amostras 1S, 2S, 3S, 3F, 5F, 6S, 6F, 8F, 10F, 20F e 21S não apresentaram enriquecimento por fontes antrópicas para nenhum elemento químico determinado, sendo estas frações do solo classificadas como não poluídas. Somente as amostras 11S, 12S e 12F apresentaram grave enriquecimento por influências antrópicas das concentrações de Zn, sendo a amostra 11S classificada como moderadamente poluída e as amostras 12S e 12F classificadas como moderadamente a fortemente poluídas.

Através da análise granulométrica e confirmada pela matriz de correlação de Pearson, foi observado que os elementos químicos estavam distribuídos entre as partículas de areia muito fina, silte e argila, onde as maiores concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras foram encontradas nas frações contendo partículas mais finas do solo. A avaliação da análise estatística, por meio da matriz de correlação de Pearson, mostrou que as concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Fe, K, Mg, Ni, Pb, U e V são

originadas da mesma fonte, sendo de origem natural. No entanto, a avaliação dos índices de poluição do solo através do FE e Igeo mostrou que, em algumas amostras, estes elementos químicos podem ter origens duais, como de fontes naturais e antrópicas.

A análise multivariada de dados através da PCA e HCA mostrou a formação de três grupos distintos, sendo separados com relação aos níveis de concentração nas amostras. Dessa forma, ficou visível que a maioria das amostras, que está localizada em área com maior atividade antrópica, onde principalmente o tráfego de veículos é mais intenso, apresentou maiores concentrações dos elementos no solo. Através da PCA e HCA, também foi possível visualizar o agrupamento das concentrações de Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, U e V avaliados como de fontes naturais na maioria das amostras, sendo associados, principalmente, pela deposição atmosférica e composição geológica da região do solo.

Por fim, este trabalho aplica estratégias para otimizar o preparo de amostras, utilizando menos quantidades de reagentes, minimizando os resíduos tóxicos gerados, em comparação com os métodos oficiais estabelecidos, que utilizam maiores quantidade de reagentes. Além disso, mostra a importância de estudos relacionados com a determinação de constituintes inorgânicos em solo coletado de áreas urbanas do município de Aracaju, contribuindo com informações relevantes para novos estudos no futuro, mostrando como as atividades humanas, principalmente o tráfego veicular e resíduos urbanos, podem causar grandes impactos ao longo do tempo, apresentando riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

5. Quantificação de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais

5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Aplicar o método analítico desenvolvido para extração de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais;
- ✓ Determinar os constituintes inorgânicos em fertilizantes minerais por ICP OES;
- ✓ Caracterizar a qualidade das amostras de fertilizantes através das concentrações dos constituintes inorgânicos;
- ✓ Avaliar a concentração dos elementos químicos, empregando a legislação vigente;
- ✓ Utilizar a PCA e HCA para avaliar as contribuições dos elementos químicos determinados nas amostras de fertilizantes minerais.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Reagentes, soluções e amostras

As amostras de fertilizantes foram adquiridas por meio de doações obtidas pelo Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS) em Aracaju – SE, e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS), em Porto Alegre - RS. Foram adquiridos fertilizantes minerais como fertilizantes fosfatados, superfosfato simples, superfosfato triplo, fertilizantes fosfatados com Mn e de sulfato de K e Mg.

Todos os reagentes utilizados para as extrações dos analitos foram de grau analítico, sendo utilizado ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 65% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido clorídrico supra puro (HCl , 37% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) e peróxido de hidrogênio concentrado (H_2O_2 , 30% m m⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha). Foi utilizado água deionizada para preparo de todas as soluções e preparo das amostras.

As curvas de calibração externa do instrumento foram preparadas através de padrões monoelementares Specsol® de 1000 mg L⁻¹ de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn. Todas as vidrarias e materiais

utilizados foram descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO_3 10% v v⁻¹), imersos por 24 horas e, em seguida, lavados com água deionizada.

Todos os resíduos ácidos foram devidamente tratados para descarte e os resíduos sólidos como luvas nitrílicas, vidrarias, ponteiros de pipeta automática e frascos de plásticos foram devidamente separados em recipientes adequados para descarte. Os resíduos das soluções de HNO_3 e HCl foram primeiramente diluídos e neutralizados para serem acondicionados em bombonas de politetrafluoretileno (PTFE) devidamente identificada disponibilizada pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). O recolhimento dessas bombonas e os resíduos sólidos foi feito pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os frascos plásticos do tipo Falcon (Tubos de centrífuga) foram devidamente descontaminados para posterior reutilização, com o objetivo de reduzir a grande quantidade desse resíduo gerado e minimizar gastos. Os frascos que foram danificados e contaminados, foram devidamente descartados.

5.2.2. Instrumentação

Todas as soluções e amostras foram preparadas utilizando água deionizada produzida por meio de um Ultra-purificador de água de marca Millipore, modelo Milli-Q Plus ZD5211584, (Millipore, EUA). O procedimento de extração dos constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais foi feito utilizando um equipamento de bloco digestor com sistema fechado com controle de temperatura equipado com quinze frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com tampas de rosca (marca TECHNICAL, modelo TE007 A, São Paulo, Brasil).

As análises foram realizadas por um espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial (modelo 720, View Pro, Agilent Technologies, Penang, Malaysia) para determinação multielementar simultânea em comprimentos de onda de emissão óptica para Al (I) 396,152 nm, As (I) 193,696 nm, Ca (II) 318,127 nm, Cd (II) 214,439 nm, Co (II) 230,786 nm, Cr (II) 205,560 nm, Cu (I) 324,754 nm, Fe (II) 238,204 nm, K (I) 766,491 nm, Mg (II) 279,553 nm, Mn (II) 257,610 nm, Mo (II) 203,846 nm, Na (I) 588,995 nm, Ni (II) 231,604 nm, P (I) 213,618 nm, Pb (II) 220,353 nm, S (I) 181,972 nm, Sb (I) 206,834 nm, Sr (II) 421,552 nm, U (II) 385,957 nm, V (II) 311,070 nm e Zn (I) 213,857 nm, sendo que, (I) referente a linha atômica e (II) para linha iônica. Foi utilizado o gás argônio como o gás de

nebulização e formação do plasma, com pureza mínima de 99,9999% (White Martins, São Paulo, Brasil). Todos os parâmetros e características de operação estabelecidas estão apresentadas na [Tabela 27](#).

Tabela 27. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial.

Parâmetros	Características
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão de gás principal (L min ⁻¹)	15,0
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	0,8
Tipo de nebulizador	OneNeb
Câmara de nebulização	Concêntrica
Replicatas	3
Diâmetro do tubo injetor (mm)	2,4
Tempo de integração do sinal (s)	1,0

5.2.3. Procedimento de extração dos analitos em amostras de fertilizantes

O procedimento de extração de constituintes inorgânicos desenvolvido e validado para as amostras de solo urbano foi aplicado para o preparo das amostras de fertilizantes minerais. Cerca de 0,5000 ($\pm 0,0001$) g de amostra de fertilizante mineral foi transferido para frascos de politetrafluoretileno (PTFE), onde foram adicionados um volume de 0,865 mL de HNO₃ 65% m m⁻¹, 0,416 mL de HCl 37% m m⁻¹ e 3,72 mL de água deionizada, totalizando um volume reacional de 5,0 mL. Depois, os frascos foram fechados e submetidos a aquecimento em um bloco digestor a uma temperatura de 180 °C por um tempo de 120 minutos.

Após a finalização do processo de aquecimento, foi aguardado o resfriamento dos frascos e, em seguida, a solução foi transferida, quantitativamente, para tubos de centrífuga e avolumados para 15 mL com água deionizada e, em seguida, armazenados para posterior determinação de 22 constituintes inorgânicos por ICP OES.

5.2.4. Controle de qualidade

A precisão e exatidão do método proposto foram avaliadas através das análises de seis materiais de referência certificado (CRM) de solo arenoso leve (BCR 142 - *Trace Elements in a Light Sandy Soil*), Rocha fosfática marroquina natural (*fosforita*) (BCR 032 - *Natural Moroccan Phosphate Rock (Phosphorite)*), Rocha fosfática da Florida (NIST SRM 120c - *Florida Phosphate Rock*), Rocha fosfática do oeste (NIST SRM 694 - *Western Phosphate Rock*), Elementos traço em fertilizantes multi-nutrientes (NIST SRM 695 - *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*) e Solo de Montana com elevada concentrações de elementos traço (NIST SRM 2710a - *Montana I Soil Highly Elevated Trace Element Concentrations*).

Os resultados das análises foram mostrados e descritos no tópico **4.3.2.2. Precisão e exatidão**, assim como os Limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ), através da [Tabela 16](#). Todas as amostras foram preparadas em triplicata, incluindo triplicatas da solução do branco analítico dos reagentes para cada dia de preparo das amostras para o controle de qualidade.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Determinação de constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes minerais

O método analítico de extração de constituintes inorgânicos em solo urbano foi validado como apresentado no tópico **4.3.2.2. Precisão e exatidão**, sendo aplicado para o preparo de 19 amostras de fertilizantes minerais, na determinação de 22 elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn, através das análises por ICP OES. Os resultados das concentrações encontradas nas amostras de fertilizantes e análise estatística estão apresentados na [Tabela 28](#).

As concentrações dos elementos químicos nas amostras de fertilizantes variaram entre $0,16 \pm 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd) e $427 \pm 0,80 \text{ g kg}^{-1}$ (P), amostras Fert.2 e Fert.16, respectivamente. Entre os microelementos, as concentrações encontradas variaram entre $0,16 \pm 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd) e $5432 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Mo), amostras Fert.2 e Fert.12 respectivamente, e para os macroelementos, as concentrações variaram entre $0,0070 \pm 0,0004 \text{ g kg}^{-1}$ (Mg) e $427 \pm 0,80 \text{ g kg}^{-1}$ (P), amostras Fert.3 e Fert.16, respectivamente. A

Tabela 28 também mostra os resultados da análise estatística, onde as concentrações médias dos elementos, nas amostras, variaram entre 4,97 mg kg⁻¹ (Sb) e 57,6 g kg⁻¹ (Ca). As concentrações médias entre os microelementos variaram entre 4,97 mg kg⁻¹ (Sb) e 457 mg kg⁻¹ (Mo) e, nos macrolelementos, variaram entre 2,84 g kg⁻¹ (Na) e 57,6 g kg⁻¹ (Ca). Através do coeficiente de variação (%CV), constatou-se que os valores obtidos variaram entre 48% (Sb) e 406% (Pb), logo, foi possível observar que, para todos os elementos químicos, com exceção do K, Na e Sb, houve maior grau de dispersão das concentrações encontradas nas amostras de fertilizantes minerais, ou seja, valores de concentrações muito distintos de uma amostra para a outra. Já para as concentrações de K, Na e Sb, os valores encontrados nas amostras não apresentaram grandes variações. As amostras de fertilizantes apresentaram ordem decrescente de concentração média na seguinte forma: Ca > P > S > K > Mg > Fe > Al > Na > Mo > Mn > Zn > Cu > Sr > Pb > As > V > Cr > Ni > U > Co > Cd > Sb.

Tabela 28. Concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras de fertilizantes por ICP OES.

Amostra	Al g kg ⁻¹	As mg kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe g kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Mg g kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹
Fert.1	3,36 ± 0,05	2,46 ± 0,21	58,9 ± 1,2	12,5 ± 0,09	1,83 ± 0,03	112 ± 1	96,7 ± 2,3	6,93 ± 0,08	29,1 ± 0,06	4,50 ± 0,08	835 ± 14
Fert.2	5,00 ± 0,06	1,80 ± 0,17	11,3 ± 0,06	0,16 ± 0,004	0,85 ± 0,02	2,05 ± 0,06	6,30 ± 0,06	3,60 ± 0,05	2,27 ± 0,02	1,45 ± 0,01	424 ± 4
Fert.3	< 0,71	< 1,49	< 5,56	< 0,086	< 0,30	0,34 ± 0,03	< 0,13	0,014 ± 0,001	8,71 ± 0,08	0,0070 ± 0,0004	< 0,018
Fert.4	0,10 ± 0,006	< 1,49	1,36 ± 0,05	< 0,086	< 0,30	0,55 ± 0,01	< 0,13	0,31 ± 0,005	7,86 ± 0,05	0,32 ± 0,002	1,58 ± 0,008
Fert.5	0,17 ± 0,002	< 1,49	1,72 ± 0,03	< 0,086	< 0,30	1,13 ± 0,01	< 0,13	0,39 ± 0,002	8,02 ± 0,03	0,79 ± 0,01	1,87 ± 0,001
Fert.6	0,10 ± 0,002	< 1,49	1,39 ± 0,02	< 0,086	< 0,30	0,67 ± 0,03	< 0,13	0,330 ± 0,001	8,30 ± 0,16	0,58 ± 0,001	1,62 ± 0,01
Fert.7	4,79 ± 0,013	< 1,49	12,9 ± 0,15	0,18 ± 0,003	1,20 ± 0,01	2,88 ± 0,07	6,33 ± 0,11	3,94 ± 0,005	2,11 ± 0,006	1,61 ± 0,02	453 ± 7
Fert.8	0,18 ± 0,001	< 1,49	1,30 ± 0,01	< 0,086	< 0,30	1,21 ± 0,02	< 0,13	0,43 ± 0,007	8,60 ± 0,05	0,30 ± 0,002	2,10 ± 0,07
Fert.9	0,16 ± 0,003	< 1,49	1,30 ± 0,02	< 0,086	< 0,30	3,06 ± 0,07	< 0,13	0,45 ± 0,01	8,51 ± 0,05	0,30 ± 0,001	2,28 ± 0,03
Fert.10	0,097 ± 0,004	< 1,49	1,39 ± 0,04	< 0,086	15,0 ± 0,05	0,57 ± 0,02	< 0,13	0,36 ± 0,001	8,19 ± 0,005	0,42 ± 0,0002	2,11 ± 0,002
Fert.11	0,090 ± 0,001	< 1,49	1,76 ± 0,03	< 0,086	26,8 ± 0,20	0,830 ± 0,003	< 0,13	0,45 ± 0,003	8,29 ± 0,06	1,17 ± 0,03	2,01 ± 0,006
Fert.12	27,9 ± 0,006	61,9 ± 0,33	10,0 ± 0,23	43,3 ± 0,89	124 ± 2,4	401 ± 3,4	2551 ± 60	20,3 ± 0,19	7,71 ± 0,03	14,6 ± 0,05	5125 ± 16
Fert.13	0,099 ± 0,003	< 1,49	1,67 ± 0,05	< 0,086	34,9 ± 0,16	0,71 ± 0,02	< 0,13	0,44 ± 0,002	8,55 ± 0,07	1,01 ± 0,02	1,83 ± 0,07
Fert.14	2,67 ± 0,07	44,7 ± 1,1	308 ± 5,8	22,0 ± 0,04	4,78 ± 0,34	88,40 ± 0,04	206 ± 3,7	4,54 ± 0,03	12,2 ± 0,14	6,85 ± 0,04	239 ± 0,21
Fert.15	1,84 ± 0,02	67,1 ± 0,46	314 ± 6,7	28,3 ± 0,16	< 0,30	129 ± 2	163 ± 2,6	1,27 ± 0,01	3,17 ± 0,03	2,70 ± 0,07	16,8 ± 0,2
Fert.16	4,59 ± 0,05	216 ± 14	8,51 ± 0,07	< 0,086	4,83 ± 0,04	4,28 ± 0,21	142 ± 1,6	4,80 ± 0,01	1,39 ± 0,02	0,83 ± 0,007	467 ± 4
Fert.17	3,21 ± 0,01	6,84 ± 0,10	59,4 ± 0,27	3,25 ± 0,004	0,40 ± 0,008	34,0 ± 0,1	28,4 ± 0,29	2,91 ± 0,004	11,8 ± 0,04	4,37 ± 0,03	60,1 ± 0,3
Fert.18	2,72 ± 0,01	11,0 ± 0,01	227 ± 24	7,93 ± 0,13	1,97 ± 0,09	46,0 ± 0,3	39,3 ± 2,8	11,1 ± 0,05	2,59 ± 0,22	1,57 ± 0,02	520 ± 6
Fert.19	0,13 ± 0,001	< 1,49	15,6 ± 0,28	0,33 ± 0,01	< 0,30	8,84 ± 0,08	37,3 ± 0,03	0,340 ± 0,001	15,5 ± 0,000	85,1 ± 0,91	33,2 ± 0,04
n	18	8	18	9	11	19	10	19	19	19	18
Méd.	3,18	51,5	57,6	13,1	19,7	44,1	328	3,31	8,57	6,76	455
SD	6,44	71,1	107	15,2	36,5	95,5	784	5,05	6,20	19,3	1192
%CV	203	139	185	116	185	217	239	152	72	285	262
Mín.	0,090	1,80	1,30	0,16	0,40	0,34	6,30	0,014	1,39	0,0070	1,58
Máx.	27,9	216	314	43,3	124	401	2551	20,3	29,1	85,1	5125

Resultados expressos com Média ± Desvio padrão (n=3) // SD: Desvio padrão // CV%: Coeficiente de variação // Mín.: Mínimo // Máx.: Máximo // n: número de amostras.

Tabela 28. (Continuação) Concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras de fertilizantes por ICP OES.

Amostra	Mo mg kg ⁻¹	Na g kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	P g kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	Sb mg kg ⁻¹	Sr mg kg ⁻¹	U mg kg ⁻¹	V mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
Fert.1	8,47 ± 0,22	5,14 ± 0,03	15,1 ± 0,11	97,1 ± 0,97	44,4 ± 0,50	60,4 ± 0,68	3,46 ± 0,17	197 ± 1,7	50,1 ± 0,27	38,0 ± 0,37	989 ± 4,1
Fert.2	0,45 ± 0,01	2,57 ± 0,03	1,96 ± 0,01	111 ± 0,72	1,90 ± 0,03	18,7 ± 0,09	2,46 ± 0,07	254 ± 2,2	1,34 ± 0,05	108 ± 0,30	7,52 ± 0,06
Fert.3	< 0,30	0,49 ± 0,01	0,30 ± 0,005	0,0090 ± 0,0001	< 0,37	0,042 ± 0,002	< 1,07	2,48 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,21 ± 0,001	0,22 ± 0,01
Fert.4	< 0,30	2,14 ± 0,03	< 0,19	0,057 ± 0,005	0,80 ± 0,06	1,24 ± 0,03	< 1,07	5,05 ± 0,06	0,84 ± 0,04	0,43 ± 0,007	0,73 ± 0,05
Fert.5	< 0,30	2,24 ± 0,006	0,30 ± 0,03	0,023 ± 0,001	1,00 ± 0,01	1,40 ± 0,01	< 1,07	7,69 ± 0,06	1,00 ± 0,001	0,54 ± 0,004	0,60 ± 0,03
Fert.6	< 0,30	2,19 ± 0,007	0,21 ± 0,003	0,016 ± 0,001	0,79 ± 0,04	1,29 ± 0,01	< 1,07	5,09 ± 0,007	1,94 ± 0,07	0,43 ± 0,003	0,70 ± 0,003
Fert.7	0,66 ± 0,03	2,54 ± 0,02	2,11 ± 0,002	122 ± 0,29	2,33 ± 0,14	20,1 ± 0,12	2,24 ± 0,13	252 ± 3,2	1,23 ± 0,11	109 ± 0,38	8,16 ± 0,05
Fert.8	< 0,30	2,40 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,074 ± 0,006	2,19 ± 0,13	1,13 ± 0,02	< 1,07	4,65 ± 0,001	0,70 ± 0,04	0,55 ± 0,004	1,15 ± 0,005
Fert.9	< 0,30	2,28 ± 0,007	0,94 ± 0,01	0,036 ± 0,002	1,12 ± 0,02	1,13 ± 0,01	< 1,07	4,54 ± 0,01	0,72 ± 0,04	0,54 ± 0,001	1,24 ± 0,02
Fert.10	0,50 ± 0,03	2,35 ± 0,08	0,54 ± 0,006	0,020 ± 0,0002	1,58 ± 0,10	1,06 ± 0,01	< 1,07	4,31 ± 0,002	0,86 ± 0,02	0,47 ± 0,004	6,31 ± 0,13
Fert.11	< 0,30	2,21 ± 0,03	0,87 ± 0,008	0,024 ± 0,0006	0,91 ± 0,01	1,40 ± 0,004	< 1,07	7,68 ± 0,03	0,69 ± 0,02	0,54 ± 0,004	2,96 ± 0,01
Fert.12	5432 ± 15	2,51 ± 0,02	310 ± 7,9	1,25 ± 0,006	2461 ± 16	18,0 ± 0,25	8,43 ± 0,24	58,9 ± 0,13	126 ± 0,41	61,6 ± 0,45	3582 ± 5,1
Fert.13	0,73 ± 0,07	2,29 ± 0,02	1,01 ± 0,004	0,0075 ± 0,0002	1,61 ± 0,14	1,34 ± 0,003	< 1,07	7,17 ± 0,03	0,83 ± 0,03	0,50 ± 0,001	< 0,15
Fert.14	4,95 ± 0,05	7,26 ± 0,16	20,4 ± 0,28	141 ± 1,3	10,8 ± 0,13	191 ± 0,66	8,60 ± 0,01	613 ± 4,8	44,0 ± 0,29	45,7 ± 0,11	356 ± 0,72
Fert.15	15,8 ± 0,31	3,74 ± 0,005	59,6 ± 1,7	3,97 ± 2,5	11,8 ± 0,58	25,4 ± 0,11	5,57 ± 0,55	631 ± 4,0	130 ± 3,8	213 ± 3,7	668 ± 1,1
Fert.16	13,0 ± 0,13	2,86 ± 0,10	6,60 ± 0,02	427 ± 0,80	6,95 ± 0,06	29,0 ± 0,06	5,26 ± 0,17	253 ± 2,1	4,22 ± 0,13	150 ± 1,2	16,5 ± 0,28
Fert.17	3,98 ± 0,08	2,67 ± 0,008	7,64 ± 0,21	75,4 ± 0,40	7,06 ± 0,01	43,3 ± 0,12	3,10 ± 0,12	128 ± 0,06	36,2 ± 0,41	54,3 ± 0,23	79,9 ± 0,50
Fert.18	4,12 ± 0,02	2,71 ± 0,07	12,2 ± 0,43	94,6 ± 1,3	6,80 ± 0,11	134 ± 7,3	5,65 ± 0,61	838 ± 2,3	33,9 ± 1,3	81,0 ± 5,0	153 ± 0,75
Fert.19	0,52 ± 0,02	3,30 ± 0,03	3,52 ± 0,10	5,84 ± 0,05	4,37 ± 0,07	123 ± 0,67	< 1,07	45,8 ± 0,15	2,06 ± 0,11	4,09 ± 0,12	70,6 ± 0,73
n	12	19	18	19	18	19	9	19	19	19	18
Méd.	457	2,84	24,6	56,8	143	35,4	4,97	175	23,0	45,7	330
SD	1567	1,38	72,6	103	579	54,7	2,39	253	40,6	61,7	856
%CV	343	48,7	295	182	406	154	48,0	145	177	135	259
Mín.	0,45	0,49	0,21	0,0075	0,79	0,042	2,24	2,48	0,28	0,21	0,22
Máx.	5432	7,26	310	427	2461	191	8,60	838	130	213	3582

Resultados expressos com Média ± Desvio padrão (n=3) // SD: Desvio padrão // CV%: Coeficiente de variação // Mín.: Mínimo // Máx.: Máximo // n: número de amostras.

Como relatado na literatura, os fertilizantes minerais podem ser fontes de impurezas como contaminantes, dentre elas os constituintes inorgânicos, que, em elevadas concentrações ou baixas, podem ser considerados elementos potencialmente tóxicos (SINGH & SAPKOTA, 2022; CHEN et al., 2020; WANG et al., 2020). Neste trabalho, a partir das análises químicas das amostras, foram encontradas as máximas concentrações nos elementos As (216 mg kg⁻¹, amostra Fert.16), Cd (43,3 mg kg⁻¹, Fert.12), Co (124 mg kg⁻¹, Fert.12), Cr (401 mg kg⁻¹, Fert.12), Cu (2551 mg kg⁻¹, Fert.12), Mo (5432 mg kg⁻¹, Fert.12), Ni (310 mg kg⁻¹, Fert.12), Pb (2461 mg kg⁻¹, Fert.12), Sb (8,60 mg kg⁻¹, Fert.14), Sr (838 mg kg⁻¹, Fert.18), U (130 mg kg⁻¹, Fert.15), V (213 mg kg⁻¹, Fert.15) e Zn (3582 mg kg⁻¹, Fert.12). Essas elevadas concentrações mostraram que com a aplicação frequente e/ou excessiva de fertilizantes nos solos, pode levar ao acúmulo desses elementos químicos e causar sérios impactos ao meio ambiente e ao cultivo de gêneros alimentícios. Esses resultados mostram os riscos que a utilização de fertilizantes minerais, sem um planejamento consciente, pode causar nos seres vivos, podendo impactar ao longo da cadeia alimentar.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da instrução normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006, foram estabelecidos os limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb presentes em fertilizantes minerais (MAPA, 2022). Como mostrado na Tabela 28, para a concentração de As, as amostras Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram valores de 61,9 - 44,7 - 67,1 - 216 - 11,0 mg kg⁻¹, respectivamente, sendo, encontrados valores maiores do que 10,0 mg kg⁻¹, como limite máximo permitido. Para o metal tóxico Cd, as amostras Fert.12, 14 e 15 apresentaram concentrações 43,3 - 22,0 - 28,3 mg kg⁻¹, respectivamente, maiores do que limite máximo permitido de 20,0 mg kg⁻¹. Com relação aos metais Cr e Pb, somente a amostra Fert.12 apresentou concentrações de 401 e 2461 mg kg⁻¹, respectivamente, maiores do que o limite máximo permitido de (200 e 100,0 mg kg⁻¹, Cr e Pb, respectivamente). A amostra Fert.14 foi um fertilizante do tipo superfosfato simples, ao passo que, as amostras Fert.15 e 16 são fertilizantes do tipo superfosfato triplo e a amostra Fert.18 foi um fertilizante fosfatado contendo Mn. O fósforo apresentou elevadas concentrações em diversas amostras, principalmente nas amostras do tipo fosfatadas e super fosfatadas, variando entre 9,0 mg kg⁻¹ e 427 g kg⁻¹, amostras Fert.3 e 16, respectivamente. Ao longo do tempo, com o acúmulo de elevadas concentrações no solo, pode causar grandes alterações nas

suas propriedades, levando à acidificação e aumentando a lixiviação e perda de nutrientes no solo, podendo causar, também, a eutrofização (SINGH & SAPKOTA, 2022).

Os fertilizantes minerais ao longo do tempo têm sido importantes na produção de alimentos no mundo todo, por proporcionar maior rendimento e aumento na produção agrícola, entretanto, esses resultados mostraram que uma maior atenção deve ser dada a esse tipo de produto utilizado amplamente nos solos. A utilização indiscriminada e excessiva de fertilizantes minerais pode gerar sérios impactos ao meio ambiente e seres vivos, por serem também fontes de diversos constituintes inorgânicos contaminantes para o solo.

5.3.2. Análise multivariada dos dados para os resultados de fertilizantes minerais

Neste trabalho, a análise multivariada de dados foi também utilizada pra avaliar as tendências nas contribuições das concentrações nas amostras de fertilizantes minerais através dos métodos não supervisionados, como PCA e HCA. A matriz de dados foi construída, utilizando as concentrações dos constituintes inorgânicos nas 19 amostras para as concentrações dos 22 elementos (matriz de 19 x 22), sendo as amostras colocadas em linhas e as concentrações dos elementos químicos colocados em colunas, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn. Os dados foram normalizados por meio do autoescalamento da matriz de dados criada.

5.3.2.1. Análise de componente principal (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA) das concentrações das amostras de fertilizantes.

A Tabela 29 mostra os resultados gerados da PCA, como os valores de pesos para as concentrações dos 22 elementos nas duas primeiras componentes principais, os autovalores, a variância total e variância total acumulada. As duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 foram suficientes para explicar 72,6% da variância total acumulada dos dados do sistema. Os autovalores calculados foram maiores do que 1,0 para a PC1 (11,3) e PC2 (4,66), sendo considerados significativos para avaliar o sistema de dados obtido.

Tabela 29. Valores de pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais, usando as concentrações das amostras de fertilizantes minerais.

Elementos	Componentes principais	
	PC1	PC2
Al	-0,95	-0,17
As	-0,34	0,42
Ca	-0,23	0,85
Cd	-0,91	0,24
Co	-0,85	-0,41
Cr	-0,98	-0,02
Cu	-0,96	-0,26
Fe	-0,90	0,08
K	0,003	-0,08
Mg	-0,07	-0,03
Mn	-0,95	-0,25
Mo	-0,93	-0,35
Na	-0,22	0,71
Ni	-0,97	-0,22
P	-0,05	0,56
Pb	-0,93	-0,35
S	-0,16	0,71
Sb	-0,76	0,63
Sr	-0,22	0,90
U	-0,82	0,30
V	-0,33	0,66
Zn	-0,97	-0,17
Autovalores	11,3	4,66
Variância total (%)	51,4	21,2
Variância acumulada (%)	51,4	72,6

A PC1 foi responsável por explicar 51,4% da variância total dos dados, apresentando valores de pesos negativos e significativos para as concentrações das variáveis, Al (-0,95), Cd (-0,91), Co (-0,85), Cr (-0,98), Cu (-0,96), Fe (-0,90), Mn (-0,95), Mo (-0,93), Ni (-0,97), Pb (-0,93), Sb (-0,76), U (-0,82) e Zn (-0,97), mostrando que as concentrações desses elementos químicos estão relacionadas. A PC2 foi responsável por explicar 21,2% da variância total dos dados para os valores de pesos positivos e significativos das variáveis Ca (0,85), Na (0,71), P (0,56), S (0,71), Sr (0,90) e V (0,66). As Figuras 18(a) e (b) mostraram a distribuição espacial das variáveis (concentrações dos elementos químicos) no gráfico de pesos e a distribuição espacial das amostras no gráfico de escores, respectivamente.

Os valores de pesos representados na Figura 18(a) contribuíram para a tendência de formação de um grupo bem definido entre amostras de fertilizantes (cor verde) Fert.3,

4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 13, distribuídas na [Figura 18\(b\)](#). Este grupo recebeu maiores contribuições das concentrações dos macroelementos Mg e principalmente do K, no eixo dos valores de pesos negativos da PC2 e nos valores de pesos na PC1. Essas amostras apresentaram as menores concentrações para todos os elementos químicos determinados, fazendo com que se distanciassem das outras amostras.

O grupo das amostras Fert.1, 2, 7, 17 e 19 (cor azul) foram os que apresentaram concentrações intermediárias em relação a todas as amostras analisadas. As concentrações dos elementos As, Ca, Na, P, S, Sr e V estão relacionadas com essas amostras, deslocando as mesmas para o eixo dos valores positivos da PC2. As concentrações de Mg e K contribuíram para o deslocamento em valores positivos da PC1, com exceção da Fert.1, principalmente na amostra Fert.19, que foi um fertilizante do tipo sulfato de K e Mg. A amostra Fert.1 se deslocou para o eixo dos valores negativos da PC1 devido às contribuições das concentrações dos elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, U e Zn, apresentando quantidades intermediárias de elementos considerados como impurezas nos fertilizantes minerais.

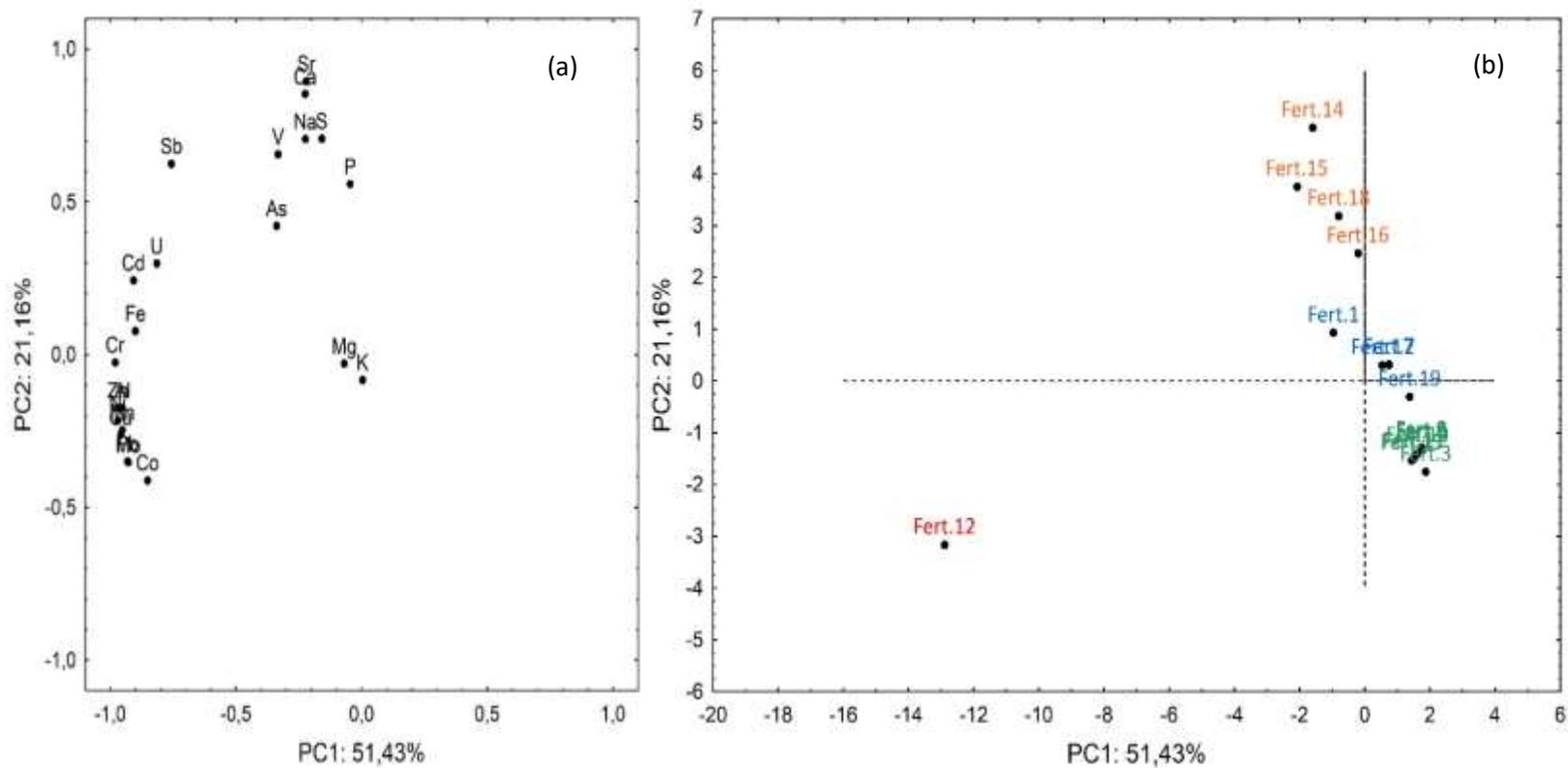


Figura 18. Gráfico de pesos (a) e scores (b) para a PC1 versus PC2 para as concentrações dos elementos das amostras de fertilizantes.

As amostras Fert.12, 14, 15, 16 e 18 (cor laranja) apresentaram as maiores concentrações em todas as amostras de fertilizantes minerais, sendo possível observar, na [Figura 18\(b\)](#), que receberam mais influências de todos os elementos analisados. Com exceção da amostra Fert.12, as amostras Fert.14, 15, 16 e 18 receberam maiores contribuições dos macro e microelementos Ca, Na, P, S, Sr e V, deslocando as amostras para os valores positivos da PC2, se dispersando mais das outras amostras.

Como os elementos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, U e Zn também apresentaram elevadas concentrações nessas amostras, acabaram deslocando as mesmas para o eixo dos valores de pesos negativos da PC1. As amostras Fert.14, 15, 16 e 18 são fertilizantes minerais do tipo superfosfato simples e triplo, mostrando que esses tipos de fertilizantes possuem maiores quantidades de elementos potencialmente tóxicos ou impurezas. A amostra Fert.12 foi a que mais se distanciou das demais amostras, devido aos valores de pesos das concentrações de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, U e Zn. Estes elementos químicos estão relacionados entre si, pois se agruparam na região dos valores de pesos negativos da PC1 e, por apresentarem as maiores concentrações na amostra Fert.12 para a maioria dos elementos, contribuíram no sentido de deslocar a amostra Fert.12 no eixo dos valores negativos da PC1 e PC2.

Para melhor visualização das tendências e interpretação dos dados da PCA, a análise de agrupamentos hierárquico (HCA) foi aplicada às concentrações nas amostras de fertilizantes minerais, para formar grupos através das distâncias das similaridades das variáveis e amostras. A normalização das concentrações foi feita por meio do autoescalamento, onde as variáveis e amostras foram agrupadas hierarquicamente através do método de Ward's para ligação interponto e o cálculo da distância entre as amostras e as variáveis foi feito pelas distâncias Euclidianas.

A [Figura 19](#) mostra o dendrograma obtido da HCA para os dados das variáveis. O grupo formado dos elementos Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn, observado pela PCA, foi também agrupado através da HCA, mostrando pequenas distâncias de ligação entre eles. Essa tendência, também observada pela HCA, mostra que estes elementos estão relacionados entre si, onde a maioria são considerados como impurezas nos fertilizantes fosfatados. Outro grupo com maior distância de ligação possui subgrupos entre os elementos As, Ca, Cd, K, Mg, Na, P, S, Sb, Sr, U e V, pois foram elementos em

que a maioria apresentou concentrações mais variadas entre as amostras, onde As, Cd, Sb, Sr, U e V são considerados contaminantes nos fertilizantes.

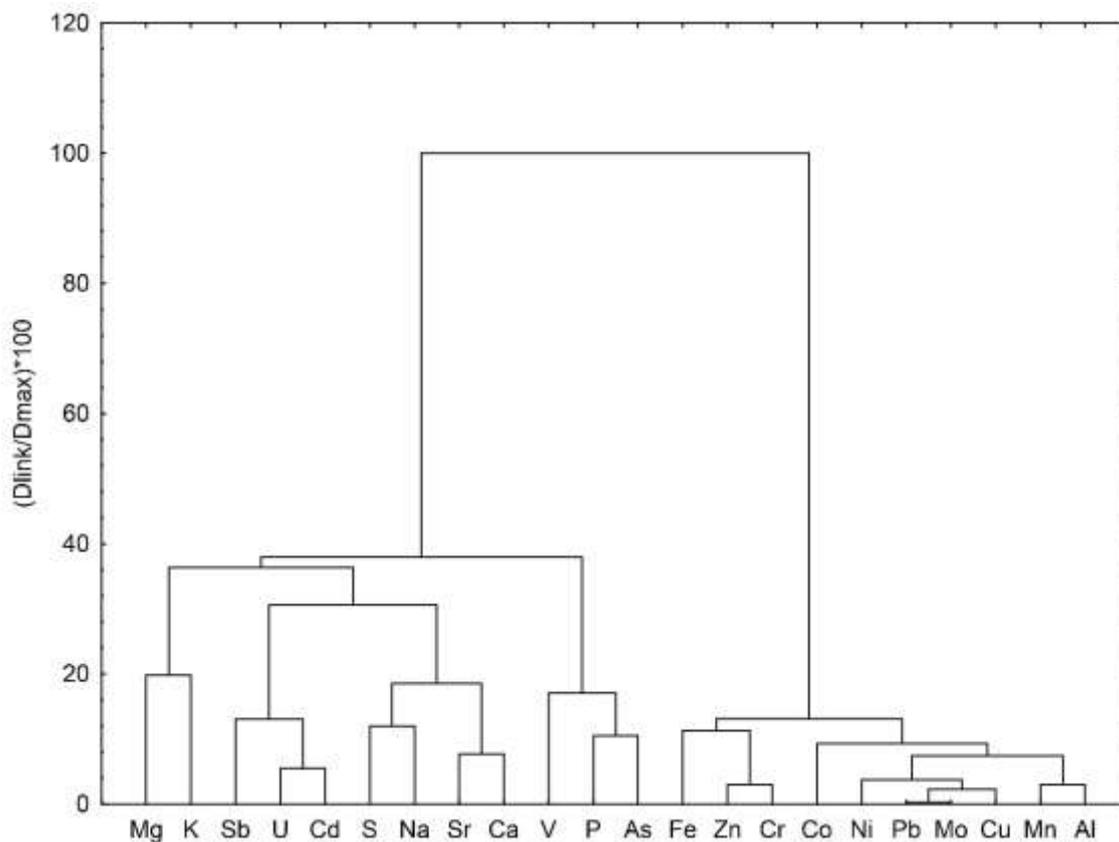


Figura 19. Dendrograma das variáveis do sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's, aplicados nas amostras de fertilizantes minerais.

A Figura 20 mostra o dendrograma da HCA obtido das concentrações das amostras de fertilizantes minerais, confirmando a formação do grupo mais definido das amostras Fert.3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 13 (cor verde) com maior similaridade. É possível observar que esse grupo possui pequenos percentuais de distâncias de ligação entre as amostras se separando dos demais grupos por uma maior distância de ligação.

Os grupos formados pelas amostras na cor azul (Fert.1, 2, 7, 17 e 19) e laranja (Fert.14, 15, 16 e 18) e a amostra Fert.12 foram amostras com maiores variabilidades da contribuição das concentrações dos elementos químicos, influenciando para maior dispersão entre as amostras de fertilizantes minerais. Dessa forma, a PCA e HCA mostraram as tendências e similaridades entre amostras e variáveis, sendo possível

observar que as amostras de fertilizantes do tipo superfosfato podem ser importantes fontes de contaminantes para o solo e plantas, pois as rochas fosfáticas, nas quais os fertilizantes minerais são produzidos, armazenam grandes quantidades de elementos potencialmente tóxicos como impurezas.

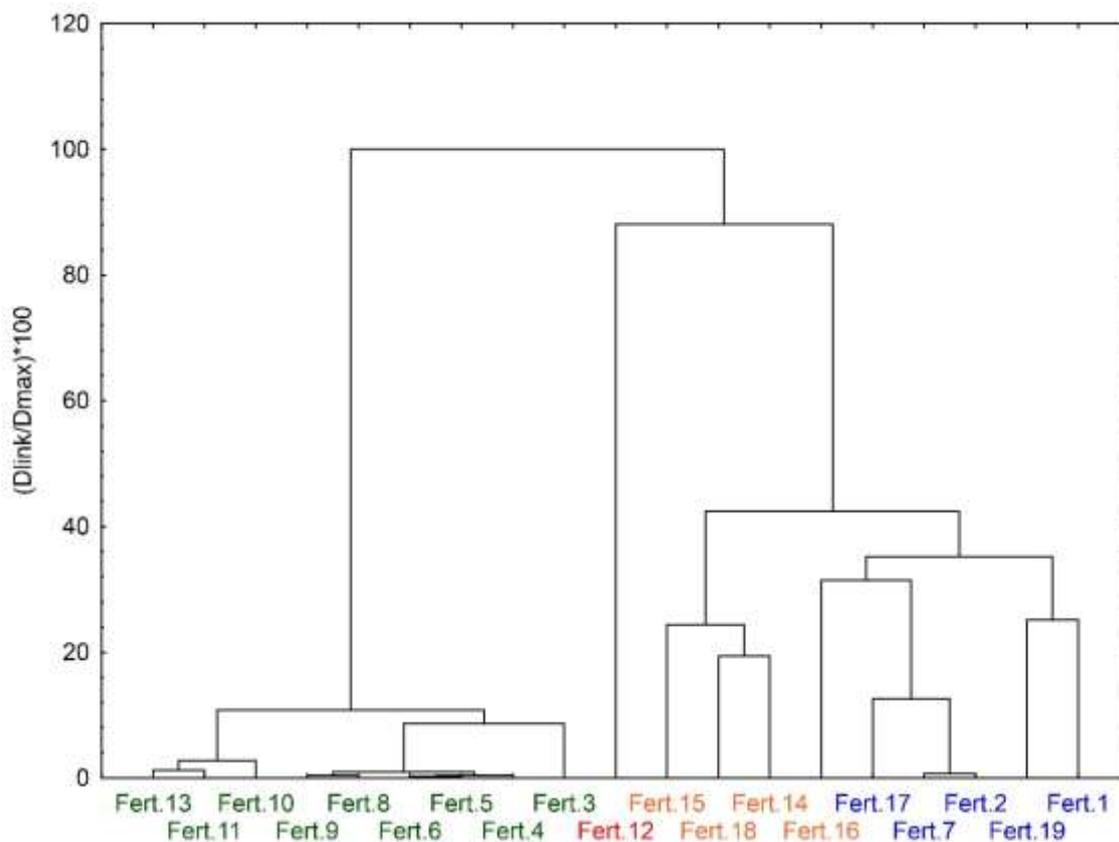


Figura 20. Dendrograma das amostras (casos) de fertilizantes no sistema em relação às distâncias Euclidianas e método de Ward's.

5.4. Considerações finais

Neste trabalho, o método analítico para extração de constituintes inorgânicos em solo urbano foi empregado para o preparo das amostras de fertilizantes minerais. O método analítico foi aplicado para a determinação simultânea de 22 elementos químicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn) em amostras de fertilizantes minerais, mostrando ser eficaz para análise química com detecção por ICP OES.

As amostras de fertilizantes superfosfatadas Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos elementos químicos determinados, onde, de acordo com a legislação brasileira vigente, os elementos As, Cd, Cr e Pb apresentaram concentrações acima do limite máximo permitido. Para os demais elementos químicos determinados, não há limites máximos permitidos estabelecidos por órgãos reguladores, tornando ainda mais importante esse estudo, visto que os resultados das concentrações desses elementos químicos mostram como os fertilizantes minerais podem impactar o meio ambiente.

Com a aplicação da análise multivariada de dados foi possível visualizar que os fertilizantes superfosfatados podem possuir, em sua composição, maiores concentrações de elementos potencialmente tóxicos ou outros elementos químicos presentes como impurezas. Os fertilizantes minerais têm sido produtos importantes para a geração de maior rendimento e aumento na produção agrícola e diversos tipos de culturas. No entanto, no presente estudo, os resultados mostraram que são substâncias que possuem uma ampla gama de constituintes inorgânicos não essenciais para os solos e plantas. Além disso, diversos elementos potencialmente tóxicos podem ser encontrados em elevadas concentrações nesses fertilizantes, que podem se acumular no meio ambiente ao longo do tempo com a utilização excessiva e sem planejamento, gerando sérios impactos aos seres vivos e meio ambiente.

Ainda que os fertilizantes minerais sejam produtos utilizados por décadas, poucos estudos relacionados na determinação de constituintes inorgânicos nesse tipo de substância amplamente utilizada, têm sido relatados na literatura. Portanto, o presente trabalho apresenta resultados importantes, que podem contribuir com estudos futuros, além disso, aplicando um método de preparo de amostra menos laborioso, mantendo a qualidade dos resultados.

6. Desenvolvimento de um método simples de digestão assistida por ultrassom para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia, bebidas energéticas e outros alimentos, empregando ICP OES

6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver dois métodos analíticos para extração de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia por meio da digestão assistida por ultrassom e digestão em bloco digestor em sistema fechado para determinação por ICP OES;
- ✓ Utilizar ferramentas quimiométricas para otimizar as condições experimentais de preparo de amostras de essência alimentícia;
- ✓ Avaliar a precisão e exatidão dos dois métodos desenvolvidos através do teste de adição e recuperação de padrão;
- ✓ Avaliar a precisão e exatidão do método de digestão assistida por ultrassom por meio da comparação entre as concentrações encontradas dos elementos com as concentrações encontradas utilizando o método de digestão em bloco digestor fechado;
- ✓ Avaliar a eficiência da extração dos elementos químicos através da determinação do carbono orgânico dissolvido por meio da comparação entre os dois métodos desenvolvidos;
- ✓ Avaliar a determinação dos constituintes inorgânicos através da análise direta das amostras por ICP OES;
- ✓ Aplicar o método de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia para determinação de constituintes inorgânicos, empregando ICP OES;
- ✓ Aplicar o método proposto em outros tipos de alimentos líquidos e sólidos para determinação dos constituintes inorgânicos.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes foram de grau analítico. Os procedimentos de digestão para determinações de constituintes inorgânicos em amostras empregaram ácido nítrico (HNO_3 , 65% m m^{-1} , Merck, Darmstadt, Alemanha) purificado, usando um destilador de ácido sub-boiling de quartzo (Kürner Analysetechnik, Rosenheim, Alemanha) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m m^{-1} , Merck, Darmstadt, Alemanha). A água deionizada utilizada no preparo de todas as soluções foi produzida por um purificador de água (Millipore, modelo Milli-Q Plus ZD5211585, Darmstadt, Alemanha), com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

O teor de carbono orgânico dissolvido (%DOC) foi avaliado nas amostras de essência alimentícia após digestão assistida por ultrassom, e uma solução referência de $20,0 \text{ g L}^{-1}$ de carbono foi preparada usando monohidrato de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt, Alemanha). Para determinar a concentração de ácido residual foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio $0,1045 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com hidrogenoftalato de potássio (J.T. Baker, São Paulo, Brasil), utilizando como indicador, uma solução de fenolftaleína $0,1\% \text{ m v}^{-1}$.

As curvas de calibração externa foram preparadas com soluções padrão, usando padrões de estoque monoelementares Specsol® de 1000 mg L^{-1} de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V e Zn. O teste de adição e recuperação foi realizado diluindo esses padrões estoque em três níveis de concentração: $0,3$, $0,5$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os microelementos e elementos traço (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Ti e Zn) e $2,0$, $5,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os macroelementos (Ca, K, Mg, Na, P e S).

No presente estudo, todas as vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO_3 $10\% \text{ v v}^{-1}$), imersos por 24 horas e depois lavados com água deionizada.

Todos os resíduos ácidos foram devidamente tratados para descarte e os resíduos sólidos como luvas nitrílicas, vidrarias, ponteiras de pipeta automática e frascos de plástico foram devidamente separados em recipientes adequados para descarte. Os resíduos das soluções de HNO_3 e HCl foram primeiramente diluídos e neutralizados para serem

acondicionados em bombonas de politetrafluoretileno (PTFE) devidamente identificada disponibilizada pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). O recolhimento dessas bombonas e os resíduos sólidos foram feitos pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Neste experimento, os frascos tipo Falcon foram todos descartados.

6.2.2. Instrumentação

O procedimento de digestão assistida por ultrassom foi otimizado utilizando equipamento de banho ultrassônico (Elma, modelo Elmasonic Easy 30H, Singen, Alemanha) com controle de temperatura e tempo, frequência de 50/60 Hz e potência de 280 W. Um bloco digestor com sistema fechado com temperatura controlada equipado com quinze frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com tampa de rosca (TECHNAL, modelo TE-007MP, São Paulo, Brasil), foram utilizados para a digestão de amostras de essência alimentícia em bloco digestor com sistema fechado, para comparação com o método proposto.

As análises das amostras foram feitas através de um ICP OES com configuração axial (modelo 720, View Pro, Agilent Technologies, Penang, Malásia) para determinação simultânea multielementar dos analitos: Al (I) 237,312 nm, As (I) 193,696 nm, Ba (II) 455,403 nm, Ca (I) 422,673 nm, Cd (II) 226,502 nm, Co (II) 237,863 nm, Cr (II) 206,550 nm, Cu (I) 324,754 nm, Fe (II) 234,350 nm, K (I) 766,491 nm, Mg (II) 279,553 nm, Mn (II) 259,372 nm, Mo (II) 203,846 nm, Na (I) 588,995 nm, Ni (II) 230,299 nm, P (I) 177,434 nm, Pb (I) 283,305 nm, S (I) 181,972 nm, Sr (II) 421,552 nm, Ti (II) 334,941 nm, V (II) 292,401 nm e Zn (II) 213,857 nm, sendo (I) a linha atômica e (II) a linha iônica. O gás argônio foi utilizado para a vazão do gás de nebulização e geração de plasma, com pureza mínima de 99,9999% (White Martins, São Paulo, Brasil). Os parâmetros e condições operacionais utilizados nas análises estão apresentados na [Tabela 30](#).

Tabela 30. Parâmetros e condições operacionais usados para análise por ICP OES com vista axial para as amostras de essência alimentícia.

Parâmetros	Características
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão de gás no plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	0,8
Tipo de nebulizador	Seaspray
Câmara de nebulização	Ciclônica
Replicatas	3
Diâmetro do tubo injetor (mm)	2,4
Tempo de integração do sinal (s)	1,0

6.2.3. Amostras de essência alimentícia e outros tipos de alimentos

Foram adquiridas dez amostras de essências alimentícias, sete amostras (A/Baunilha, B/Baunilha, C/Chocolate, D/Morango, E/Rum, F/Rum, G/Avelã) em supermercados da cidade de Salvador, Bahia, Brasil e três amostras (H/Baunilha, I/Baunilha, J/Baunilha) em supermercados da cidade de Mendoza, Província de Cuyo, Argentina. Outros tipos de alimentos também foram analisados, bebida energética A, bebida energética B, gelatina em pó e refresco em pó, sendo adquiridos em supermercados da cidade de Salvador, Bahia, Brasil.

6.2.4. Preparação de amostra de essência alimentícia

6.2.4.1. Procedimento de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia

Foi proposto um procedimento de digestão assistida por ultrassom onde, 2,0 mL de amostra de essência alimentícia foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL e 3,0 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹) foram adicionados, mantendo-se em repouso por 30 min. Devido à formação de bolhas e vapores de óxido nitroso após a adição de HNO₃, com

reação muito exotérmica resultante da mistura da amostra com ácido nítrico, é necessário aguardar o término da reação. Os tubos foram então fechados e colocados em banho ultrassônico por 60 min a uma temperatura de 30 °C. Após o término do processo de digestão da amostra, os tubos foram preenchidos até 15,0 mL com água deionizada e armazenados a 4°C para posterior determinação dos constituintes inorgânicos por ICP OES. Este procedimento de preparação de amostra proposto foi otimizado por meio de um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

O teste de adição e recuperação também foi realizado utilizando o método proposto. Uma quantidade de padrão foi adicionada às amostras, em três níveis de concentração, antes da adição dos reagentes. Concentrações de 0,3, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Ti e Zn foram adicionadas para os microelementos e concentrações de 2,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de Ca, K, Mg, Na, P e S para os macroelementos. Todas as amostras foram preparadas em triplicata, incluindo o branco analítico dos reagentes para controle de qualidade.

Este procedimento também foi aplicado em amostras de bebida energética, gelatina em pó e refresco em pó. No caso das amostras de gelatina em pó e refresco em pó, foram medidas cerca de 0,2000 ($\pm 0,0001$) g de amostra.

6.2.4.2. Procedimento de digestão de amostra de essência alimentícia usando o bloco digestor fechado

Um volume de 2,0 mL de amostra de essência alimentícia foi transferido para frascos de PTFE, onde foram adicionados 3,0 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹). Após a adição de HNO₃, ocorre a formação de bolhas e vapores de óxido nítrico, sendo necessário aguardar 30 minutos para o término da reação. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de água deionizada e os frascos foram fechados e submetidos ao aquecimento em bloco digestor à temperatura de 160 °C por 30 min. Toda a solução foi transferida quantitativamente para tubos de centrífuga e completada até 15,0 mL com água ultrapura.

O teste de adição e recuperação também foi realizado nas amostras em três níveis de concentração antes da adição dos reagentes. Concentrações de 0,3, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ de Cu, Fe, Mn e Sr foram adicionadas para os microelementos e concentrações de 1,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ para Ca, K, Mg, Na, P e S para os macroelementos. Todas as amostras foram

preparadas em triplicata, incluindo o branco analítico dos reagentes para controle de qualidade. Este procedimento de digestão foi otimizado por meio de planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

6.2.4.3. Análise direta

Um volume de 2,0 mL de amostra de essência alimentícia foi transferido para tubos de centrífuga, diluído com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 (65% m m⁻¹) para 15,0 mL e armazenado a 4 °C para posterior determinação dos constituintes inorgânicos por ICP OES. O teste de adição e recuperação de padrão também foi realizado em três níveis de concentração usando o procedimento de análise direta. O ensaio foi realizado com a adição das concentrações dos elementos conforme descrito no tópico (6.2.4.1.) Todas as amostras foram preparadas em triplicata, incluindo o branco analítico dos reagentes para controle de qualidade.

6.2.5. Planejamento experimental

O processo de digestão assistida por ultrassom para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia foi otimizado por meio da aplicação do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , onde o processo de digestão foi avaliado através das concentrações dos elementos químicos. O conceito da função resposta múltipla (RM) foi utilizado como resposta através da soma das normalizações das concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Na e Sr para avaliar simultaneamente o planejamento experimental (FERREIA, 2015; NOVAES *et al.*, 2016). A função RM foi utilizada como estratégia para interpretar múltiplas respostas analíticas, sendo de fácil interpretação dos dados e simples de aplicar [BEZERRA *et al.*, 2019].

Os fatores independentes escolhidos para avaliar a eficiência do processo de extração de elementos químicos em amostras de essência alimentícia foram: volume de ácido nítrico (VHNO_3 : 1,0 - 3,0 mL), volume de peróxido de hidrogênio (VH_2O_2 : 0,0 - 2,0 mL), temperatura de aquecimento (30 – 80 °C) e tempo de banho ultrassônico (30 - 60 min).

O processo de digestão das amostras utilizando o bloco digestor fechado também foi otimizado usando planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , sendo os fatores independentes escolhidos: volume de ácido nítrico (VHNO_3 : 1,0 - 3,0 mL), volume de peróxido de hidrogênio (VH_2O_2 : 0,0 - 2,0 mL), temperatura de aquecimento do bloco digestor em sistema fechado (120 - 160°C) e tempo de digestão (30 - 90 min).

Todos os planejamentos experimentais utilizaram cinco replicatas do ponto central para estimar o erro experimental. Os experimentos foram realizados de forma aleatória. O software Statistica versão 10.0 (Soft, Tulsa, EUA) foi usado para tratar os dados obtidos nos planejamentos experimentais. Uma amostra de essência alimentícia mais concentrada, e portanto com carga orgânica maior, foi escolhida para a otimização em ambos os métodos.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Otimização das condições experimentais da digestão em bloco digestor fechado

Um procedimento de digestão de amostra usando o bloco digestor fechado foi otimizado usando um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para comparação e avaliação da precisão do método de digestão assistida por ultrassom proposto. Os fatores independentes e domínio experimental escolhidos foram: volume de ácido nítrico 65% m m^{-1} (VHNO_3 : 1,0 - 3,0 mL), volume de peróxido de hidrogênio 30% m m^{-1} (VH_2O_2 : 0,0 - 2,0 mL), temperatura de aquecimento do bloco digestor em sistema fechado (120 - 160°C) e tempo de digestão (30 - 90 min).

O conceito da função RM foi utilizado como resposta para análise simultânea dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial fracionário, transformando um conjunto de respostas individuais em uma resposta global, sendo calculada pela soma das respostas individuais normalizadas conforme apresentado na [Eq. \(3\)](#) (NOVAES *et al.*, 2016).

As concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Na e Sr, nas amostras comerciais de essência alimentícia, foram utilizadas para otimizar o processo de digestão. A [Tabela 31](#) mostra a matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a otimização das condições

experimentais do processo de digestão das amostras. Os valores codificados, valores reais, valores encontrados e a RM estão apresentados na [Tabela 31](#). Foram feitas cinco replicatas do ponto central para estimar o erro experimental.

Tabela 31. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} para otimização do método de digestão das amostras de essência alimentícia utilizando o bloco digestor fechado.

Experimentos	HNO ₃ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)						RM
					Ca	Fe	K	Mg	Na	Sr	
1	(+1) 3,0	(+1) 2,0	(+1) 90	(+1) 160	6,77	0,19	1,08	0,33	20,7	0,029	4,08
2	(+1) 3,0	(+1) 2,0	(-1) 30	(-1) 120	6,39	0,11	1,03	0,27	18,9	0,027	3,69
3	(+1) 3,0	(-1) 0,0	(+1) 90	(-1) 120	7,59	0,19	1,12	0,40	18,3	0,029	4,21
4	(+1) 3,0	(-1) 0,0	(-1) 30	(+1) 160	11,6	0,69	1,12	0,61	20,2	0,031	5,77
5	(-1) 1,0	(+1) 2,0	(+1) 90	(-1) 120	5,15	0,13	1,08	0,11	18,1	0,023	3,19
6	(-1) 1,0	(+1) 2,0	(-1) 30	(+1) 160	5,62	0,16	1,16	0,23	18,0	0,034	3,87
7	(-1) 1,0	(-1) 0,0	(+1) 90	(+1) 160	6,81	0,19	1,13	0,30	23,0	0,031	4,25
8	(-1) 1,0	(-1) 0,0	(-1) 30	(-1) 120	5,62	0,16	1,00	0,21	18,4	0,029	3,58
9(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 60	(0) 140	7,11	0,28	1,10	0,27	22,4	0,032	4,33
10(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 60	(0) 140	6,33	0,15	1,05	0,26	21,0	0,029	3,87
11(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 60	(0) 140	6,05	0,15	0,99	0,24	20,1	0,028	3,70
12(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 60	(0) 140	6,38	0,16	1,03	0,26	20,7	0,029	3,85
13(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 60	(0) 140	6,28	0,15	0,97	0,26	20,1	0,028	3,73

O gráfico de Pareto foi gerado a partir da análise dos dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , utilizando a função resposta múltipla (RM) para o método de digestão, como apresentado na Figura 21. No gráfico de Pareto, as barras representam a magnitude dos contrastes padronizados das variáveis e suas interações e a linha vertical representa o valor de $p = 0,05$, estatisticamente significativo para um nível de 95% de confiança. O gráfico de Pareto sugeriu que os principais fatores de temperatura e volume de HNO_3 afetaram significativamente o processo de digestão com efeito positivo com magnitudes (4,54 e 3,94, respectivamente) e o volume de H_2O_2 com efeito negativo com magnitude (-4,11).

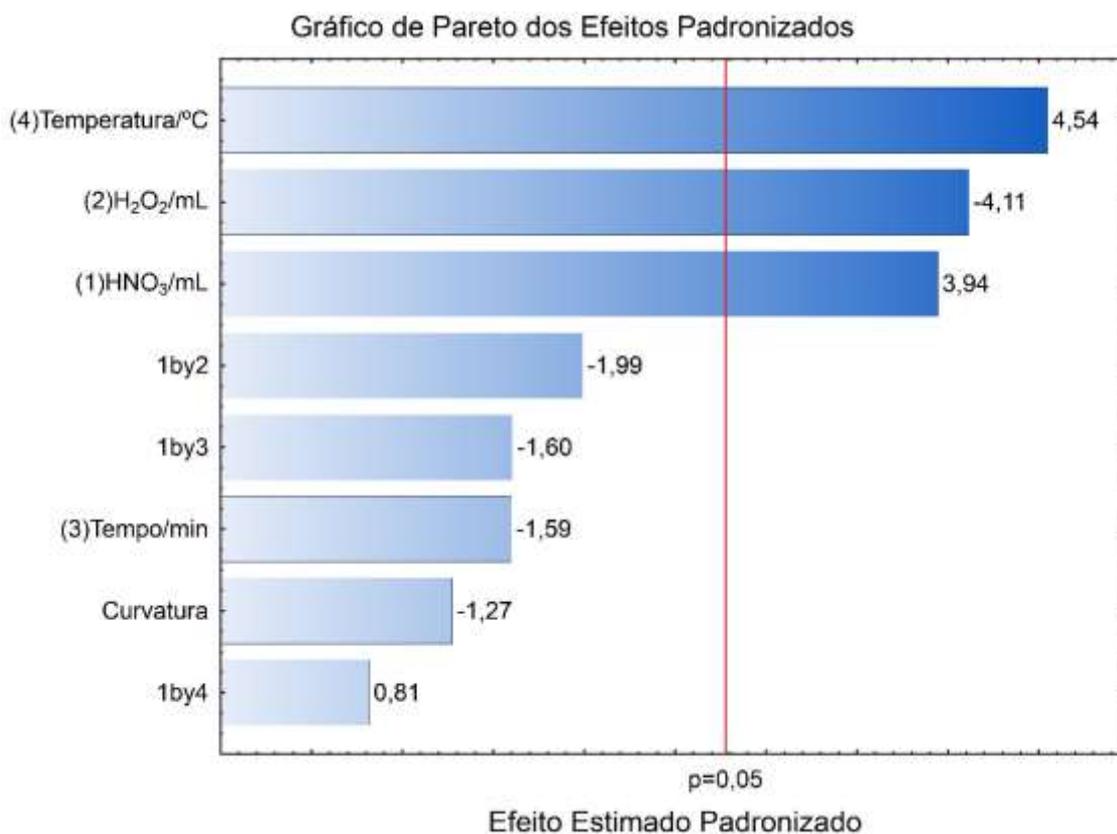


Figura 21. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o método de digestão por bloco digestor fechado.

A [Figura 21](#) mostra que a curvatura não apresentou nenhum efeito significativo, porém o teste de curvatura foi realizado para confirmar as informações do gráfico de Pareto, através da média dos oito experimentos (MExp) e da média dos cinco pontos centrais (MCp), observando que a média dos experimentos (MExp = 4,08) foi maior que a média das cinco replicatas do ponto central (MCp = 3,89), indicando que pode existir curvatura com uma condição de mínimo na região do ponto central. Contudo, o teste-t foi aplicado para verificar se as duas médias envolvidas são estatisticamente diferentes ao nível de confiança de 95%, mostrando que elas não apresentam diferença significativa. Como as duas médias não apresentaram diferença significativa para um nível de confiança de 95%, então a curvatura é igual a zero ([FERREIA, 2015](#)), o que significa que não há condição de máximo ou mínimo na região do ponto central, mostrando que o modelo matemático foi ajustado ao modelo linear, confirmando a informação do gráfico de Pareto. Portanto, o experimento 4 com condições experimentais 3,0 mL de HNO₃ (65 % m m⁻¹), tempo de 30 min e temperatura de 160°C, para 2,0 mL de amostra, foi escolhido como método de digestão, utilizando o bloco digestor fechado, conforme as condições sugeridas pelo gráfico de Pareto.

O modelo matemático foi avaliado através da análise da variância (ANOVA). A [Tabela 32](#) apresenta o resultado da análise de variância (ANOVA), mostrando que o modelo matemático não apresentou falta de ajuste através do valor-*p* de 0,272, sendo ajustado ao modelo linear dos dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹, representado pela [Equação \(12\)](#) [[BEZERRA et al., 2019](#); [TRINDADE et al., 2015](#)]:

$$\text{RM} = 4,0091_{(\pm 0,0711)} + 0,4121_{(\pm 0,0906)} \times (\text{Temperatura}) - 0,3727_{(\pm 0,0906)} \times (\text{VH}_2\text{O}_2) + 0,3572_{(\pm 0,0906)} \times (\text{VHNO}_3) \quad \text{Eq. (12)}$$

Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial fracionário do método de digestão usando um bloco digestor fechado.

Fator	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	valor-F	valor-p
(1)HNO₃/mL	1,021	1	1,021	15,55	0,017
(2)H₂O₂/mL	1,111	1	1,111	16,93	0,015
(3)Tempo/min	0,168	1	0,168	2,559	0,185
(4)Temperatura/ °C	1,358	1	1,358	20,69	0,010
1 by 2	0,260	1	0,260	3,963	0,117
1 by 3	0,169	1	0,169	2,570	0,184
1 by 4	0,044	1	0,044	0,664	0,461
Falta de ajuste	0,107	1	0,107	1,623	0,272
Erro puro	0,263	4	0,066		
Total SQ	4,500	12			

A qualidade do ajuste do modelo foi observada através do gráfico de correlação dos valores preditos (Vp) *versus* valores experimentais (Ve), [Figura 22](#). O modelo matemático mostrou uma boa correlação, apresentando coeficiente de correlação (r) de 0,96 entre os valores preditos e os valores experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para o método de digestão, usando bloco digestor fechado. Logo, uma correlação forte, onde os valores preditos podem ser encontrados através da [Equação \(13\)](#):

$$V_p = 0,918 \times V_e + 0,3289 \quad (r = 0,96) \quad \text{Eq. (13)}$$

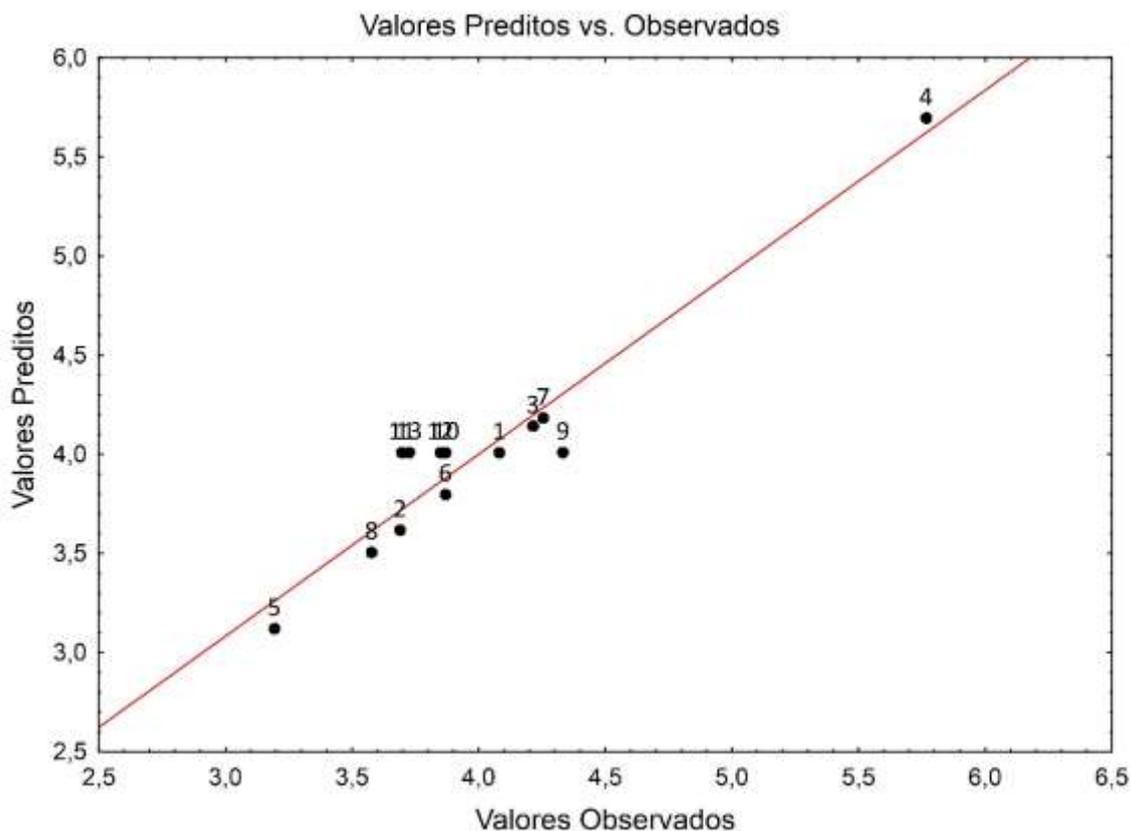


Figura 22. Gráfico de correlação entre os valores preditos vs. observados do planejamento fatorial fracionário do método de digestão empregando um bloco digestor fechado.

6.3.2. Otimização das condições experimentais do processo de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia

O procedimento de mineralização das amostras de essência alimentícia por digestão assistida por ultrassom em amostras de essências também foi otimizado, utilizando um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para avaliar os fatores significativos do processo (FERREIA, 2015). Os fatores independentes e o domínio experimental escolhidos para avaliar a eficiência do processo de extração dos elementos químicos em amostras de essência alimentícia, foram: volume de ácido nítrico 65% $m m^{-1}$ ($VHNO_3$: 1,0 - 3,0 mL), volume de peróxido de hidrogênio 30% $m m^{-1}$ (VH_2O_2 : 0,0 - 2,0 mL), temperatura de aquecimento (30 - 80°C) e tempo de banho ultrassônico (30 - 60 min). As concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Na e Sr obtidas foram utilizadas para otimizar o processo de digestão assistida por ultrassom. A equação Eq. 3 foi usada para calcular o RM.

A Tabela 33 mostra a matriz de dados do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} mostrando os valores codificados, valores reais, concentrações encontradas e o RM para

a análise de uma amostra de essência comercial. Cinco replicatas do ponto central foram usadas para estimar o erro experimental. O planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} foi avaliado usando o gráfico de Pareto utilizando a função RM como resposta do sistema químico, com base na análise dos dados obtidos pelo planejamento experimental.

Tabela 33. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para otimização do método de digestão ácida assistida por ultrassom.

Experimentos	HNO ₃ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)						RM
					Ca	Fe	K	Mg	Na	Sr	
1	(+1) 3,0	(+1) 2,0	(+1) 60	(+1) 80	10,95	0,14	0,87	0,96	33,7	0,038	5,51
2	(+1) 3,0	(+1) 2,0	(-1) 30	(-1) 30	8,42	0,11	0,83	0,73	33,4	0,035	4,74
3	(+1) 3,0	(-1) 0,0	(+1) 60	(-1) 30	9,25	0,20	0,87	0,89	31,4	0,037	5,48
4	(+1) 3,0	(-1) 0,0	(-1) 30	(+1) 80	8,10	0,16	0,68	0,67	31,5	0,034	4,68
5	(-1) 1,0	(+1) 2,0	(+1) 60	(-1) 30	6,76	0,05	1,02	0,73	35,1	0,031	4,44
6	(-1) 1,0	(+1) 2,0	(-1) 30	(+1) 80	6,48	0,05	0,83	0,76	34,4	0,032	4,25
7	(-1) 1,0	(-1) 0,0	(+1) 60	(+1) 80	6,97	0,09	0,94	0,82	31,2	0,032	4,58
8	(-1) 1,0	(-1) 0,0	(-1) 30	(-1) 30	6,53	0,11	0,93	0,69	34,3	0,031	4,56
9(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 45	(0) 55	8,20	0,14	0,72	0,73	32,6	0,035	4,75
10(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 45	(0) 55	8,00	0,17	0,70	0,69	31,9	0,033	4,75
11(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 45	(0) 55	8,88	0,12	0,77	0,75	34,5	0,036	4,88
12(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 45	(0) 55	8,71	0,15	0,77	0,81	34,5	0,037	5,10
13(C)	(0) 2,0	(0) 1,0	(0) 45	(0) 55	8,33	0,16	0,69	0,73	32,1	0,034	4,81

RM: Resposta múltipla.

A Figura 23 mostra o gráfico de Pareto gerado a partir da análise dos dados obtidos pelo planejamento, onde as barras representam a magnitude dos contrastes padronizados e a linha tracejada indica a magnitude do contraste estatisticamente significativo para um nível de confiança de 95% para o valor de $p \leq 0,05$.

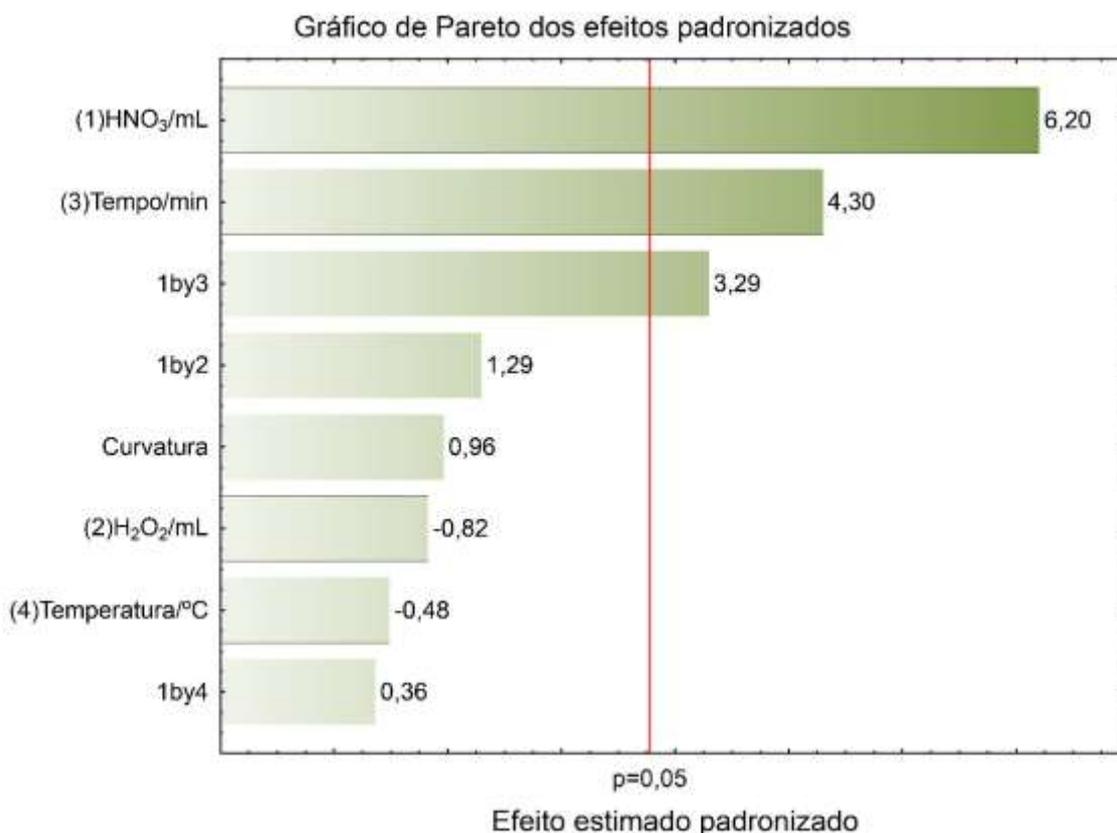


Figura 23. Gráfico de Pareto para planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o método de digestão assistida por ultrassom.

O gráfico de Pareto (Figura 23) mostrou que o principal fator volume de HNO₃ foi a variável que teve o efeito mais significativo com sinal positivo com magnitude (6,20), sugerindo que, dentro do domínio experimental estudado, um maior volume de HNO₃ pode contribuir para a maior eficiência do processo de mineralização das amostras. Em seguida, o tempo de banho ultrassônico apresentou efeito significativo com sinal positivo e magnitude (4,30), sugerindo que um tempo maior também pode contribuir para uma maior eficiência do processo. A interação HNO₃ × tempo também teve efeito significativo com sinal positivo com magnitude (3,29), mostrando que volume de HNO₃ e tempo de banho ultrassônico são duas variáveis importantes no processo de extração de

constituintes inorgânicos em amostra de essência alimentícia. As demais variáveis não apresentaram efeitos significativos para o processo de digestão assistida por ultrassom.

Também foi observado, através do gráfico de Pareto (Figura 23), que a curvatura não apresentou efeito significativo para o processo. No entanto, o teste de curvatura foi realizado para confirmar as informações do gráfico de Pareto, por meio da média dos oito experimentos (MExp) e da média das cinco replicatas do ponto central (Mcp), observando que a média das replicatas do ponto central (Mcp = 4,86) foi superior à média dos experimentos (MExp = 4,78), indicando que pode haver curvatura com uma condição de máximo na região do ponto central. O teste-t foi aplicado para verificar se as duas médias envolvidas são estatisticamente diferentes ao nível de 95% de confiança (FERREIA, 2015). Como as duas médias não apresentaram diferença significativa ao nível de confiança de 95%, a curvatura pode ser considerada igual a zero, indicando que não há uma condição de máximo ou mínimo, na região do ponto central, mostrando que o modelo matemático foi ajustado ao modelo linear, confirmando as informações do gráfico de Pareto (FERREIA, 2015).

Desta forma, foi escolhido o nível máximo, dentro do domínio experimental estudado para o volume de HNO₃ e tempo de banho ultrassônico, e o nível mais baixo foi escolhido para outras variáveis. Portanto, as condições do Experimento 3 (Volume de HNO₃ de 3,0 mL; tempo de banho ultrassônico de 60 min, temperatura de 30°C e 2,0 mL de amostra) foram escolhidas como método proposto, pois se enquadra nas condições sugeridas pelo gráfico de Pareto. O modelo matemático foi avaliado pela análise da variância (ANOVA) (Tabela 34) através do valor-*p* para a falta de ajuste, onde o valor obtido foi de 0,390, mostrando que foi maior que 0,05, indicando não haver falta de ajuste significativa para um nível de confiança de 95%. Assim, o modelo matemático foi ajustado aos dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ representado pela Equação (14) (BEZERRA *et al.*, 2019; TRINDADE *et al.*, 2015).

$$RM = 4,8103_{(\pm 0,0408)} + 0,3225_{(\pm 0,0520)} \times (VHNO_3) + 0,2236_{(\pm 0,0520)} \times (\text{tempo}) + 0,1713_{(\pm 0,0520)} \times (VHNO_3) \times (\text{tempo}) \quad \text{Eq. (14)}$$

Tabela 34. Resultados da ANOVA para planejamento fatorial fracionário do método de digestão assistida por ultrassom.

Fator	SS	df	MS	Valor-F	Valor-p
(1)HNO₃/mL	0,832	1	0,832	38,50	0,003
(2)H ₂ O ₂ /mL	0,015	1	0,015	0,684	0,455
(3)Tempo/min	0,400	1	0,400	18,51	0,013
(4)Temperatura/ °C	0,005	1	0,005	0,236	0,652
1 by 2	0,036	1	0,036	1,675	0,265
1 by 3	0,235	1	0,235	10,86	0,030
1 by 4	0,003	1	0,003	0,131	0,735
Falta de ajuste	0,020	1	0,020	0,928	0,390
Erro puro	0,086	4	0,022		
Total SS	1,632	12			

SS = Soma quadrada; df = Grau de liberdade; MS = Soma média.

A qualidade do ajuste do modelo foi observada através da correlação dos valores preditos (Vp) *versus* valores experimentais (Ve), como apresentado através da [Figura 24](#). Uma boa correlação entre os valores preditos e os valores experimentais foi obtida a partir do planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹, mostrando que o modelo apresentou um bom ajuste aos dados obtidos, apresentando um coeficiente de correlação (r) de 0,97, portanto, uma correlação forte, onde os valores preditos podem ser encontrados através da [Equação \(15\)](#):

$$V_p = 0,9347 \times V_e + 0,3141 \quad (r = 0,97) \quad \text{Eq. (15)}$$

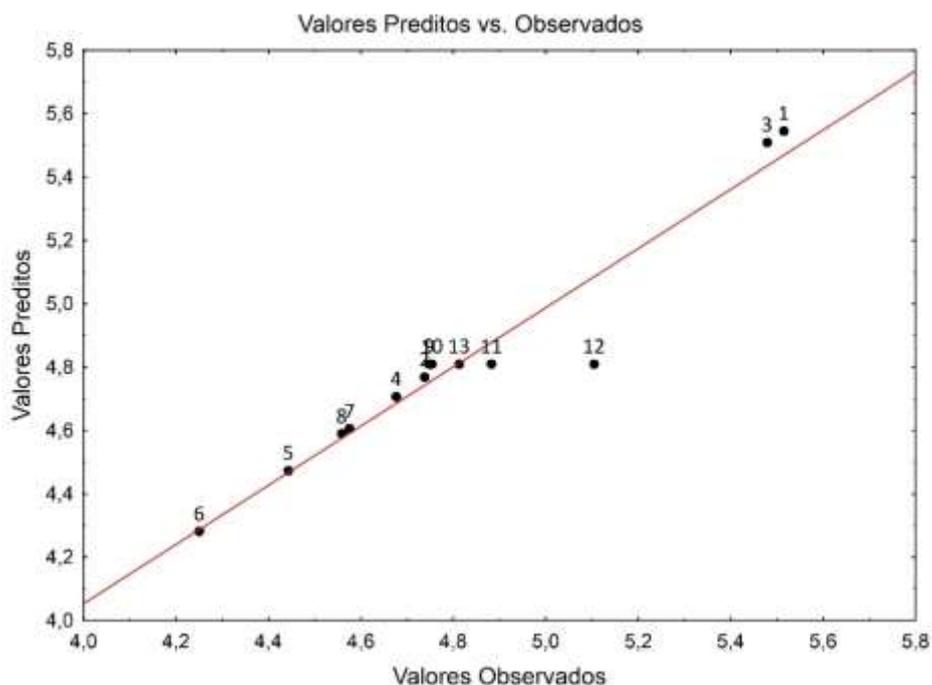


Figura 24. Gráfico de correlação entre os valores preditos vs. observados do planejamento fatorial fracionário para o método de digestão assistida por ultrassom.

6.3.3. Determinação de carbono orgânico dissolvido e concentração ácida residual

A eficiência do processo de digestão assistida por ultrassom nas amostras de essência alimentícia foi avaliada por comparação com o método do bloco digestor fechado, levando em consideração, o teor de carbono orgânico dissolvido (%DOC), concentração ácida residual e recuperação do analito. A determinação da concentração de ácido residual foi realizada após a otimização do método de digestão no bloco digestor fechado e do método de digestão assistida por ultrassom através da titulação ácido-base das amostras com solução padronizada de NaOH 0,1045 mol L⁻¹.

Os resultados mostraram que, após os processos de digestão assistida por ultrassom e o processo de digestão, utilizando o bloco digestor em sistema fechado das amostras de essência, a concentração de ácido residual foi de 2,70 ± 0,01 mol L⁻¹ e 2,60 ± 0,07 mol L⁻¹, respectivamente, sendo um valor aceitável para análise por ICP OES (BARBOSA *et al.*, 2015).

O teor de carbono orgânico dissolvido (%DOC), após o preparo da amostra, foi avaliado através da comparação entre os dois métodos, com o objetivo de verificar a eficiência do método proposto como uma alternativa mais simples e viável. A

determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido foi realizada por ICP OES, através da linha espectral em 193.027 nm (FERREIRA *et al.*, 2019; GOUVEIA *et al.*, 2001). A avaliação foi feita utilizando quatro amostras de essência alimentícia G/Avelã, H/Vainilla, I/Vainilla, J/Vainilla, conforme apresentado através da Tabela 35.

Tabela 35. Comparação entre os métodos de digestão em bloco digestor e digestão assistida por ultrassom em porcentagem de carbono orgânico dissolvido (%DOC), em quatro amostras de essência alimentícia.

Amostras	Métodos	DOC %m v ⁻¹
G/Avelã	Bloco digestor	0,67 ± 0,04
	Digestão assistida por ultrassom	0,69 ± 0,02
H/Vanilla	Bloco digestor	0,29 ± 0,01
	Digestão assistida por ultrassom	0,31 ± 0,03
I/Vanilla	Bloco digestor	0,33 ± 0,01
	Digestão assistida por ultrassom	0,38 ± 0,01
J/Vanilla	Bloco digestor	0,53 ± 0,07
	Digestão assistida por ultrassom	0,54 ± 0,02
Média	Bloco digestor	0,46 ± 0,18
	Digestão assistida por ultrassom	0,48 ± 0,17

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n = 3).

Os resultados mostram que o teor de %DOC para o método de digestão em bloco digestor em sistema fechado, variou entre $0,290 \pm 0,004\%$ e $0,67 \pm 0,04\%$, com uma média de 0,46%. Para o método de digestão assistida por ultrassom, o teor de %DOC variou entre $0,31 \pm 0,03\%$ e $0,69 \pm 0,02\%$ com média de 0,48%. Foi aplicado um teste t-pareado, onde o valor de $t_{\text{calculado}}(-2,89)$ foi menor do que o $t_{\text{crítico}}(3,18)$ para o nível de confiança de 95%, não apresentando diferença significativa para as médias obtidas por ambos os métodos.

Portanto, ambos os métodos indicaram que, após otimização do processo de preparação das amostras de essência alimentícia, foi possível obter baixas concentrações de DOC, não havendo diferença significativa para as concentrações obtidas. Desta forma, a digestão assistida por ultrassom se mostrou tão eficiente quanto a digestão ácida em bloco digestor com sistema fechado.

6.3.4. Parametros analíticos de desempenho

6.3.4.1. Limite de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ)

Os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados como definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (IUPAC, 1978; SILVA *et al.*, 2002). Os valores de LoD foram calculados através da razão sinal ruído igual a 3:1, sendo calculado como $LoD = [3 \times BEC \times RSD]/100$, sendo o desvio padrão relativo (RSD) obtido a partir de dez medidas da intensidade de soluções do branco analítico e a concentração equivalente de fundo (BEC), obtido como $BEC = C_{Pad}/SBR$, em que, C_{Pad} é a concentração da solução de referência. A razão sinal-ruído foi calculada como $SBR = [(I_{Pad} - I_{Branco})/I_{Branco}]$, em que, I_{Pad} e I_{Branco} são as intensidades das soluções padrão e do branco, respectivamente. O limite de quantificação foi calculado através da razão sinal ruído igual a 10:1, ou seja, $LoQ = [10 \times BEC \times RSD]/100$.

O método de digestão assistida por ultrassom para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia e bebida energética, apresentaram LoD em $\mu\text{g L}^{-1}$ de 9,0 (Al), 12 (As), 0,5 (Ba), 10 (Ca), 0,4 (Cd), 2,0 (Co), 2,0 (Cr), 1,5 (Cu), 3,0 (Fe), 4,0 (K), 1,0 (Mg), 0,1 (Mn), 4,0 (Mo), 5,1 (Na), 5,0 (Ni), 25 (P), 35 (Pb), 60 (S), 0,01 (Sr), 1,0 (Ti), 0,7 (V) e 0,7 (Zn). Os LoQ em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram de 30 (Al), 40 (As), 2,0 (Ba), 40 (Ca), 1,0 (Cd), 7,0 (Co), 6,0 (Cr), 5,0 (Cu), 10 (Fe), 10 (K), 3,0 (Mg), 0,3 (Mn), 10 (Mo), 17 (Na), 20 (Ni), 85 (P), 120 (Pb), 200 (S), 0,04 (Sr), 4,0 (Ti), 2,0 (V) e 2,0 (Zn). O método de digestão assistida por ultrassom também foi aplicado em amostras de gelatina em pó e refresco em pó, onde a Tabela 36 mostra que os LoD e LoQ em $\mu\text{g g}^{-1}$ variaram entre 0,007 (Mn) e 23 (Na) para o LoD. O LoQ variou entre 0,07 (Sr) e 76 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Na).

Tabela 36. Limites de detecção e quantificação do método de digestão assistida por ultrassom em amostras de gelatina e refresco em pó.

Elementos	LoD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Elementos	LoD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	0,7	2,3	Mn	0,007	0,024
As	0,9	3,0	Mo	0,30	1,0
Ba	0,02	0,06	Na	23	76
Ca	0,8	2,6	Ni	0,4	1,4
Cd	0,02	0,06	P	1,4	4,8
Co	0,12	0,4	Pb	0,9	3,1
Cr	0,14	0,48	S	4,6	15
Cu	0,11	0,40	Sr	0,02	0,07
Fe	0,20	0,7	Ti	0,06	0,21
K	0,33	1,1	V	0,05	0,15
Mg	0,06	0,2	Zn	0,06	0,18

LoD: Limite de detecção; LoQ: Limite de quantificação.

Para o método de digestão com bloco digestor em essência alimentícia, os LoD em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram: 16 (Al), 45 (Ba), 80 (Ca), 130 (Cd), 30 (Co), 20 (Cr), 10 (Cu), 20 (Fe), 30 (K), 20 (Mg), 20 (Mn), 70 (Na), 8,5 (Ni), 24 (P), 45 (Pb), 180 (S), 7,0 (Sr) 0,4 (Ti), 3,0 (V) e 20 (Zn). Os LoQ em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram: 52 (Al), 150 (Ba), 260 (Ca), 420 (Cd), 110 (Co), 80 (Cr), 50 (Cu), 70 (Fe), 110 (K), 60 (Mg), 80 (Mn), 230 (Na), 28 (Ni), 80 (P), 150 (Pb), 610 (S), 20 (Sr), 1,0 (Ti), 10 (V) e 70 (Zn).

Ao comparar os dois métodos desenvolvidos em amostras de essência alimentícia, pode ser observado que o método de digestão assistida por ultrassom obteve melhores LoD e LoQ, com exceção para os elementos P e Ti, no entanto, os valores foram próximos para esses elementos.

6.3.4.2. Exatidão e precisão

A exatidão do método proposto de digestão assistida por ultrassom foi confirmada através da comparação com o método otimizado de digestão em bloco digestor em sistema fechado para determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES. As amostras G/Avelã, H/Vainilla e J/Vainilla foram escolhidas para comparação entre os dois métodos. A Tabela 37 apresenta a comparação de todos os resultados, variando entre $89,5 \pm 2,6\%$ (Mn) e $117,3 \pm 2,5\%$ (Fe), mostrando que o método de digestão assistida por

ultrassom apresentou boa concordância com os valores do método de digestão em bloco digestor com sistema fechado.

O teste de adição e recuperação também foi realizado utilizando o método de digestão assistida por ultrassom e o método de digestão empregando bloco digestão com sistema fechado, com adição em três níveis de concentração 0,3, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ para os microelementos, e para os macroelementos, foram adicionadas concentrações de 2,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹. A [Tabela 37](#) mostra que, para o método de digestão assistida por ultrassom, os percentuais de recuperações das concentrações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Sr variaram entre 92,5 ± 0,2% (Mn) e 102,4 ± 7,4% (Fe) para os microelementos, e entre 87,0 ± 2,7 % (Ca) e 104,3 ± 0,8 % (Ca) para os macroelementos. O resultado das recuperações das concentrações de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn se encontram na [Tabela 38](#), variando entre 84,0 ± 4,2% (Al) e 103,1 ± 3,8% (Mo), mostrando boa exatidão para análise química.

Tabela 37. Comparação entre o método de digestão em bloco digestor fechado e o método de digestão assistida por ultrassom na determinação multielementar (mg L⁻¹) de três amostras de essência alimentícia e desvio padrão relativo (%RSD), concordância e teste de adição e recuperação.

Amostras	Métodos	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Sr
G/Avelã Brasil	Ultrassom	6,27 ± 0,07	0,0291 ± 0,0001	0,825 ± 0,01	68,6 ± 0,48	1,38 ± 0,01	0,017 ± 0,0005	700,7 ± 3,2	1,44 ± 0,01	3945,5 ± 23	0,078 ± 0,002
	RSD (%)	1,1	0,51	1,1	0,7	0,77	2,7	0,45	0,7	0,59	3,2
	Digestão	6,44 ± 0,10	0,0319 ± 0,0001	0,834 ± 0,04	67,4 ± 0,06	1,35 ± 0,01	0,019 ± 0,0006	704,7 ± 7,3	1,49 ± 0,03	3926,2 ± 80	0,082 ± 0,005
	RSD (%)	1,6	0,31	5,1	0,09	0,87	3,2	1,0	2,2	2,1	6,5
	Concordância (%)	97,4 ± 1,1	91,2 ± 0,31	98,9 ± 1,2	101,8 ± 0,71	102,2 ± 0,7	89,5 ± 2,6	99,4 ± 0,45	96,6 ± 0,7	100,0 ± 0,6	95,1 ± 2,4
H/Vanilla Argentina	Ultrassom	32,0 ± 1,1	<0,005	0,290 ± 0,01	14,9 ± 0,06	19,2 ± 0,2	<0,0003	204,5 ± 0,18	0,802 ± 0,001	202,0 ± 2,4	0,449 ± 0,003
	RSD (%)	3,6	N.D.	3,7	0,4	1,0	N.D.	0,09	0,2	1,2	0,7
	Digestão	31,5 ± 0,20	<0,05	0,301 ± 0,02	15,2 ± 0,39	19,4 ± 0,56	<0,08	212,1 ± 0,86	0,758 ± 0,04	204,4 ± 7,5	0,458 ± 0,016
	RSD (%)	0,64	N.D.	6,9	2,6	2,9	N.D.	0,41	5,0	3,7	3,6
	Concordância (%)	101,6 ± 3,5	N.D.	96,3 ± 3,3	98,0 ± 0,4	98,9 ± 1,0	N.D.	96,4 ± 0,08	105,8 ± 0,1	98,8 ± 1,2	98,0 ± 0,6
J/Vanilla Argentina	Ultrassom	13,3 ± 0,05	<0,005	0,190 ± 0,004	4,40 ± 0,002	3,30 ± 0,002	<0,0003	91,2 ± 0,66	1,06 ± 0,03	167,5 ± 1,44	0,103 ± 0,0004
	RSD (%)	0,4	N.D.	2,3	0,04	0,07	N.D.	0,7	3,1	0,86	0,4
	Digestão	13,0 ± 0,78	<0,05	0,162 ± 0,0007	4,63 ± 0,09	3,44 ± 0,07	<0,08	92,2 ± 0,44	0,972 ± 0,10	178,2 ± 3,8	0,103 ± 0,001
	RSD (%)	6,0	N.D.	0,46	1,9	2,0	N.D.	0,48	9,9	2,1	1,4
	Concordância (%)	102,3 ± 0,38	N.D.	117,3 ± 2,5	95,0 ± 0,04	95,9 ± 0,06	N.D.	98,9 ± 0,7	109,0 ± 3,1	94,0 ± 0,8	100,0 ± 0,4
Teste adição e recuperação/ Digestão	Nível 1 (%)	97,3 ± 7,5	97,4 ± 3,0	81,2 ± 6,7	108,4 ± 3,7	80,1 ± 5,1	89,0 ± 1,8	84,5 ± 0,8	105,7 ± 1,8	N.D.	119,0 ± 0,4
	Nível 2 (%)	99,8 ± 3,3	94,6 ± 2,8	86,5 ± 0,2	110,3 ± 3,2	98,7 ± 1,1	88,0 ± 3,9	87,5 ± 1,4	103,6 ± 5,3	N.D.	108,7 ± 5,3
	Nível 3 (%)	94,4 ± 2,8	93,0 ± 3,0	89,3 ± 0,7	107,6 ± 2,2	94,8 ± 3,0	92,6 ± 4,7	92,1 ± 0,3	105,4 ± 2,1	109,4 ± 10,9	101,8 ± 6,9
Teste adição e recuperação/ Ultrassom	Nível 1 (%)	104,3 ± 0,8	95,0 ± 0,7	102,4 ± 7,4	91,3 ± 1,6	100,3 ± 1,7	92,5 ± 0,2	97,1 ± 3,2	84,1 ± 0,6	96,3 ± 2,9	101,5 ± 0,7
	Nível 2 (%)	87,0 ± 2,7	99,5 ± 4,5	92,6 ± 4,3	87,5 ± 3,2	94,9 ± 3,1	97,3 ± 3,7	94,1 ± 6,7	94,8 ± 3,3	103,3 ± 5,8	99,6 ± 3,8
	Nível 3 (%)	99,7 ± 5,4	98,3 ± 4,4	96,3 ± 4,7	97,4 ± 4,9	91,0 ± 3,0	96,9 ± 3,2	99,7 ± 7,1	96,1 ± 4,1	93,9 ± 6,8	94,3 ± 3,5

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // N.D.: Não determinado. Níveis de concentração para microelementos (0,3, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹); Níveis de concentração para macroelementos (2,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹).

No método de digestão com bloco digestor em sistema fechado, a [Tabela 37](#) mostra que as recuperações das concentrações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Sr variaram entre $81,2 \pm 6,7\%$ (Fe) e $119,0 \pm 0,4\%$ (Sr) para os microelementos, e entre $80,1 \pm 5,1\%$ (Mg) e $110,3 \pm 3,2\%$ (K) para os macroelementos. Os resultados mostram que ambos os métodos analíticos otimizados apresentaram boa exatidão. A precisão do método de digestão assistida por ultrassom foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD%), sendo melhor do que 3,7% para uma análise quantitativa, mostrando uma boa precisão do método, como apresentado na [Tabela 37](#). O método de digestão com bloco digestor com sistema fechado também apresentou boa precisão com valores melhores do que 9,9%.

Tabela 38. Resultados em porcentagens para o teste de adição e recuperação e desvio padrão relativo (RSD) do método de digestão assistida por ultrassom em amostras de essência alimentícia, através das análises por ICP OES.

Elementos	Nível (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	RSD (%)	Elementos	Nível (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	RSD (%)
Al	Nível 1	89,9 ± 3,1	3,4	Mo	Nível 1	98,9 ± 0,4	0,4
	Nível 2	86,5 ± 6,6	7,7		Nível 2	103,1 ± 3,8	3,6
	Nível 3	84,0 ± 4,2	5,0		Nível 3	101,8 ± 4,4	4,3
As	Nível 1	90,0 ± 4,1	4,6	Ni	Nível 1	93,0 ± 1,0	1,1
	Nível 2	98,8 ± 7,1	7,1		Nível 2	97,4 ± 3,2	3,3
	Nível 3	102,5 ± 6,3	6,1		Nível 3	94,1 ± 3,7	3,9
Ba	Nível 1	95,2 ± 0,5	0,6	Pb	Nível 1	93,1 ± 2,7	2,9
	Nível 2	97,5 ± 4,9	5,1		Nível 2	93,3 ± 3,7	4,0
	Nível 3	96,5 ± 3,6	3,7		Nível 3	94,0 ± 4,5	4,8
Cd	Nível 1	92,3 ± 0,5	0,5	Ti	Nível 1	89,7 ± 1,1	1,2
	Nível 2	96,4 ± 3,6	3,8		Nível 2	87,8 ± 1,8	2,0
	Nível 3	94,4 ± 3,6	3,8		Nível 3	92,8 ± 3,5	3,8
Co	Nível 1	93,3 ± 0,6	0,6	V	Nível 1	90,2 ± 0,9	1,0
	Nível 2	96,8 ± 3,5	3,6		Nível 2	92,2 ± 3,9	4,3
	Nível 3	94,6 ± 3,9	4,1		Nível 3	93,0 ± 4,2	4,5
Cr	Nível 1	96,6 ± 1,2	1,2	Zn	Nível 1	93,5 ± 2,2	2,4
	Nível 2	101,4 ± 4,7	4,6		Nível 2	90,9 ± 3,1	3,5
	Nível 3	98,9 ± 4,1	4,2		Nível 3	92,9 ± 3,7	4,0

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Níveis de concentração para microelementos (0,3, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹); Níveis de concentração para macroelementos (2,0, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹).

O método proposto de digestão assistida por ultrassom também foi testado em outros tipos de matrizes, como em amostras de bebidas energéticas, gelatina em pó e refresco em pó. O teste de adição e recuperação foi realizado nas amostras de bebida energética A, bebida energética B e gelatina em pó, onde foram fortificadas com 0,5 mg

L⁻¹ para os microelementos Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn, e 5,5 mg L⁻¹ para os macroelementos Ca, K, Mg, Na, P e S. O teste de adição e recuperação não precisou ser aplicado na amostra de refresco em pó, pois a sua matriz é semelhante com a amostra de gelatina em pó. Os resultados podem ser conferidos na [Tabela 39](#), que mostra boa porcentagem de recuperação em ambas as amostras, variando entre os microelementos 90,1 ± 0,9% (Al) e 110,4 ± 3,1% (Ba) e entre os macroelementos 85,8 ± 2,2% (S) e 112,4 ± 2,9% (K). A precisão expressa em RSD (%) foi melhor que 11,5%. Dessa forma, o método de digestão assistida por ultrassom se mostra uma boa alternativa de preparo de amostra para a determinação de constituintes inorgânicos, com boa precisão e exatidão, nesses tipos de matrizes.

Tabela 39. Resultados em porcentagem para o teste de adição e recuperação e desvio padrão relativo (RSD) para o método de digestão assistida por ultrassom em amostras de bebidas energéticas e gelatina em pó por ICP OES.

Elementos	Amostras	Recuperação (%)	RSD (%)	Elementos	Amostras	Recuperação (%)	RSD (%)
Al	Bebida energética A	98,7 ± 6,2	6,3	Mn	Bebida energética A	98,8 ± 3,0	3,0
	Bebida energética B	90,1 ± 0,9	1,0		Bebida energética B	90,5 ± 0,6	0,7
	Gelatina em pó	96,6 ± 1,1	1,1		Gelatina em pó	92,6 ± 1,2	1,3
As	Bebida energética A	94,9 ± 5,0	5,3	Mo	Bebida energética A	99,3 ± 0,1	0,1
	Bebida energética B	99,3 ± 2,4	2,4		Bebida energética B	99,3 ± 1,1	1,1
	Gelatina em pó	97,5 ± 6,5	6,7		Gelatina em pó	98,4 ± 0,7	0,7
Ba	Bebida energética A	110,4 ± 3,1	2,8	Na	Bebida energética A	95,3 ± 0,4	0,5
	Bebida energética B	98,4 ± 0,5	0,5		Bebida energética B	110,4 ± 1,7	1,5
	Gelatina em pó	94,5 ± 0,9	1,0		Gelatina em pó	96,5 ± 11,1	11,5
Ca	Bebida energética A	99,8 ± 0,2	0,16	Ni	Bebida energética A	99,6 ± 2,1	2,1
	Bebida energética B	95,2 ± 0,7	0,7		Bebida energética B	92,8 ± 0,1	0,15
	Gelatina em pó	97,0 ± 2,6	2,7		Gelatina em pó	96,1 ± 0,7	0,74
Cd	Bebida energética A	102,6 ± 2,5	2,5	P	Bebida energética A	97,9 ± 3,9	4,0
	Bebida energética B	96,7 ± 0,3	0,3		Bebida energética B	91,4 ± 0,76	0,8
	Gelatina em pó	95,8 ± 0,9	0,9		Gelatina em pó	100 ± 2,0	2,0
Co	Bebida energética A	97,8 ± 2,7	2,8	Pb	Bebida energética A	104,4 ± 2,2	2,1
	Bebida energética B	92,1 ± 0,6	0,7		Bebida energética B	94,0 ± 2,5	2,6
	Gelatina em pó	93,1 ± 0,9	1,0		Gelatina em pó	95,6 ± 1,8	1,9
Cr	Bebida energética A	105,8 ± 1,9	1,8	S	Bebida energética A	85,8 ± 2,2	2,6
	Bebida energética B	98,4 ± 0,2	0,15		Bebida energética B	91,6 ± 3,3	3,6
	Gelatina em pó	102,8 ± 1,1	1,0		Gelatina em pó	102 ± 2,0	1,9
Cu	Bebida energética A	100 ± 1,3	1,3	Sr	Bebida energética A	101,6 ± 2,5	2,5
	Bebida energética B	95,5 ± 0,6	0,6		Bebida energética B	93,1 ± 0,7	0,8
	Gelatina em pó	97,6 ± 0,9	0,9		Gelatina em pó	98,1 ± 0,8	0,8
Fe	Bebida energética A	98,2 ± 2,2	2,2	Ti	Bebida energética A	98,4 ± 2,9	2,9
	Bebida energética B	92,8 ± 0,7	0,7		Bebida energética B	95,8 ± 0,8	0,8
	Gelatina em pó	99,2 ± 0,4	0,4		Gelatina em pó	97,1 ± 1,5	1,6
K	Bebida energética A	95,9 ± 3,8	4,0	V	Bebida energética A	100,6 ± 2,6	2,6
	Bebida energética B	99,4 ± 3,1	3,1		Bebida energética B	97,1 ± 0,6	0,7
	Gelatina em pó	112,4 ± 2,9	2,6		Gelatina em pó	100,3 ± 1,3	1,3
Mg	Bebida energética A	92,9 ± 1,6	1,7	Zn	Bebida energética A	98,5 ± 2,1	2,1
	Bebida energética B	87,4 ± 0,5	0,6		Bebida energética B	92,8 ± 0,1	0,09
	Gelatina em pó	93,9 ± 0,9	1,0		Gelatina em pó	100,5 ± 0,7	0,7

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Níveis de concentração para microelementos (0.5 mg L⁻¹); Níveis de concentração para macrossubstâncias (5.0 mg L⁻¹).

Neste trabalho, também foram feitos testes de adição e recuperação nas amostras de essência alimentícia por análise direta, fazendo apenas uma simples diluição da amostra com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , com o objetivo de avaliar se seria necessário um pré-tratamento da amostra antes da determinação por ICP OES. O teste foi realizado com adição de três níveis de concentração 0,3, 0,5 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os microelementos, e para os macroelementos, foram adicionadas concentrações de 2,0, 5,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados mostraram que houve perda da intensidade do sinal analítico, sendo observado concentrações negativas para todos os elementos químicos nas amostras de essência alimentícia através da análise direta por ICP OES, indicando que possíveis interferências não espectrais ocorreram nas análises químicas, não sendo viável a introdução direta da amostra com simples tratamento.

Desta forma, evidenciou-se que a realização de um pré-tratamento usando ácidos minerais nas amostras antes da determinação por ICP OES, se faz necessário. Logo, este preparo de amostra, tem como objetivo, eliminar os possíveis efeitos de matriz, já que a presença da concentração de carbono na matriz foi considerável, sendo a amostra de essência alimentícia composta de álcool etílico, essência e aditivos aromatizantes, que podem ocasionar interferências não espectrais, afetando os mecanismos de excitação das linhas espectrais e/ou alteração das características do aerossol e condições de excitação no plasma (SOUZA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020a), o que torna necessário um pré-tratamento da amostra antes da determinação por ICP OES. Sendo assim, o método de digestão assistida por ultrassom se mostrou uma alternativa viável e eficiente sem utilizar altas temperaturas e altas pressões, diferentemente do método de digestão em bloco digestor com sistema fechado.

6.3.5. Aplicação do método otimizado de digestão assistida por ultrassom

Após a otimização e validação, o método de digestão assistida por ultrassom foi aplicado em dez amostras de essência alimentícia de marcas diferentes. Sete amostras (A/Baunilha, B/Baunilha, C/Chocolate, D/Morango, E/Rum, F/Rum, G/Avelã) foram adquiridas em supermercados da cidade de Salvador, Estado da Bahia, Brasil e três amostras (H/Vainilla, I/Vainilla, J/Vainilla) adquiridas em supermercados da cidade de Mendoza, Argentina. Neste trabalho, também foi possível aplicar o método proposto em

outros tipos de matrizes alimentares, como bebidas energéticas, gelatina em pó e refresco em pó.

O método analítico foi aplicado para a determinação simultânea multielementar de 22 constituintes inorgânicos por ICP OES. As concentrações de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn apresentaram valores menores do que o LoQ do método analítico em todas as amostras de essência alimentícia. Os resultados para os elementos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti e Zn são apresentados nas [Tabelas 40 e 41](#).

As concentrações (média \pm desvio padrão), em mg L^{-1} , nas amostras de essência alimentícia variaram entre 4,49 e 32,0 para (Ca), $<\text{LoQ}$ e 0,059 para (Cu), $<\text{LoQ}$ e 0,825 para (Fe), 0,23 e 68,6 para (K), $<\text{LoQ}$ e 19,2 para (Mg), $<\text{LoQ}$ e 0,023 para (Mn), 0,57 e 701 para (Na), $<\text{LoQ}$ e 12,6 para (P), 9,94 e 3946 para (S), $<\text{LoQ}$ e 0,450 para (Sr). Esses elementos normalmente estão presentes nos alimentos e são considerados macro e micronutrientes. As amostras (H/Vainilla, I/Vainilla, J/Vainilla) adquiridas na Argentina, apresentaram concentrações menores que o LoQ para Cu ($<0,005 \text{ mg L}^{-1}$) e Mn ($<0,0003 \text{ mg L}^{-1}$).

Os resultados mostraram que a amostra (G/Avelã), apresentou as maiores concentrações de K, Na e S, 68,6, 701 e 3946 mg L^{-1} , respectivamente. Esses três elementos estão presentes na composição de conservantes, corantes e outros aditivos, que são amplamente usados em alimentos industrializados, dessa forma, é provável que a amostra (G/Avelã) contenha maior quantidade dessas substâncias em sua composição. Todas as amostras de essência alimentícia possuem o corante caramelo IV, que contém sulfitos na sua composição. O elemento S foi encontrado em menores quantidades somente nas amostras D/Morango (9,94 mg L^{-1}) e F/Rum (17,0 mg L^{-1}).

Tabela 40. Concentrações (em mg L⁻¹) de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti e Zn em amostras de essência alimentícia, gelatina em pó, bebidas energéticas e refrescos em pó, através da análise por ICP OES, usando o método de digestão assistida por ultrassom.

Amostras	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg
	Essência alimentícia (mg L ⁻¹)						
A/Baunilha	<0,03	<0,002	4,49 ± 0,35	0,0152 ± 0,0004	0,153 ± 0,006	5,06 ± 0,04	0,332 ± 0,009
B/Baunilha	<0,03	<0,002	5,23 ± 0,09	0,054 ± 0,003	<0,01	0,739 ± 0,017	<0,003
C/Chocolate	<0,03	<0,002	11,0 ± 0,05	0,0257 ± 0,0009	<0,01	27,5 ± 0,44	2,32 ± 0,017
D/Morango	<0,03	<0,002	<0,035	0,0318 ± 0,0006	<0,01	2,42 ± 0,016	0,126 ± 0,001
E/Rum	<0,03	<0,002	<0,035	0,00814 ± 0,0004	0,641 ± 0,0015	9,53 ± 0,048	2,15 ± 0,02
F/Rum	<0,03	<0,002	<0,035	0,059 ± 0,003	<0,01	0,23 ± 0,01	<0,003
G/Avelã	<0,03	<0,002	6,27 ± 0,07	0,0291 ± 0,0001	0,825 ± 0,01	68,6 ± 0,48	1,38 ± 0,01
H/Vanilla	<0,03	<0,002	32,0 ± 1,1	<0,005	0,290 ± 0,01	14,9 ± 0,06	19,2 ± 0,2
I/Vanilla	<0,03	<0,002	5,20 ± 0,30	<0,005	0,298 ± 0,003	1,27 ± 0,03	1,23 ± 0,02
J/Vanilla	<0,03	<0,002	13,3 ± 0,05	<0,005	0,190 ± 0,004	4,40 ± 0,002	3,30 ± 0,002
Média	N.D.	N.D.	11,1	0,032	0,40	13,5	3,75
Desvio padrão	N.D.	N.D.	9,8	0,019	0,27	20,0	6,33
Mínimo	N.D.	N.D.	4,49	0,00814	0,153	0,23	0,126
Máximo	N.D.	N.D.	32,0	0,059	0,825	68,6	19,2
n	N.D.	N.D.	7	7	6	10	8
Aplicação em outros tipos de alimentos							
Bebida energética A	2,52 ± 0,04	0,119 ± 0,002	17,5 ± 0,5	<0,005	<0,01	73,6 ± 0,5	3,96 ± 0,04
Bebida energética B	<0,03	<0,002	7,68 ± 0,04	<0,005	0,091 ± 0,006	86,5 ± 1,9	3,51 ± 0,06
Gelatina em pó*	<2,3	<0,06	212 ± 11	<0,37	<0,7	467 ± 2	10,6 ± 0,5
Refresco em pó*	7,50 ± 0,001	<0,06	6720 ± 30	<0,37	7,44 ± 0,04	397 ± 3	71,9 ± 0,5

*: em (µg g⁻¹) // Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // N.D.: Não determinado.

Tabela 41. (Continuação) Concentrações (em mg L⁻¹) de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti e Zn em amostras de essência alimentícia, gelatina em pó, bebidas energéticas e refrescos em pó, através da análise por ICP OES, usando o método de digestão assistida por ultrassom.

Amostras	Mn	Na	P	S	Sr	Ti	Zn
	Essência alimentícia (mg L ⁻¹)						
A/Baunilha	0,0016 ± 0,0001	81,9 ± 0,01	<0,085	220,9 ± 0,47	0,023 ± 0,0001	<0,004	<0,002
B/Baunilha	<0,0003	60,8 ± 0,28	0,608 ± 0,01	208,4 ± 0,60	0,015 ± 0,001	<0,004	<0,002
C/Chocolate	0,023 ± 0,001	74,2 ± 0,56	12,6 ± 0,32	233,2 ± 3,2	0,050 ± 0,003	<0,004	<0,002
D/Morango	0,0057 ± 0,00005	0,57 ± 0,01	4,45 ± 0,09	9,94 ± 0,29	<0,00004	<0,004	<0,002
E/Rum	0,0105 ± 0,0001	245,2 ± 1,6	<0,085	608,7 ± 2,6	0,020 ± 0,0002	<0,004	<0,002
F/Rum	0,0018 ± 0,0001	4,35 ± 0,27	<0,085	17,0 ± 0,9	<0,00004	<0,004	<0,002
G/Avelã	0,0170 ± 0,0005	701 ± 3,2	1,44 ± 0,01	3946 ± 23	0,078 ± 0,002	<0,004	<0,002
H/Vanilla	<0,0003	204,5 ± 0,18	0,802 ± 0,001	202,0 ± 2,4	0,450 ± 0,003	<0,004	<0,002
I/Vanilla	<0,0003	112,3 ± 0,21	1,11 ± 0,03	323,5 ± 0,52	0,052 ± 0,001	<0,004	<0,002
J/Vanilla	<0,0003	91,2 ± 0,66	1,06 ± 0,03	167,5 ± 1,44	0,103 ± 0,001	<0,004	<0,002
Média	0,01	158	3,15	594	0,10	N.D.	N.D.
Desvio padrão	0,01	206	4,04	1190	0,14	N.D.	N.D.
Mínimo	0,0016	0,57	0,608	9,94	0,014	N.D.	N.D.
Máximo	0,023	701	12,6	3946	0,45	N.D.	N.D.
n	6	10	7	10	8	N.D.	N.D.
Aplicação em outros tipos de alimentos							
Bebida energética A	0,011 ± 0,0004	130 ± 2	0,721 ± 0,066	1121 ± 9	<0,00004	<0,004	<0,002
Bebida energética B	<0,0003	133 ± 4	0,478 ± 0,02	151,4 ± 3,0	<0,00004	<0,004	<0,002
Gelatina em pó*	<0,024	17290 ± 637	31,0 ± 1,2	2214 ± 35	<0,003	<0,21	<0,18
Refresco em pó*	0,420 ± 0,0003	6349 ± 26	3208 ± 13	2220 ± 13	5,63 ± 0,02	25,8 ± 1,0	202 ± 3

*: em (µg g⁻¹) // Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // N.D.: Não determinado.

As amostras de essência alimentícia analisadas apresentaram concentrações médias dos constituintes inorgânicos de 11,1 para (Ca), 0,032 para (Cu), 0,40 para (Fe), 13,5 para (K), 3,75 para (Mg), 0,01 para (Mn), 158 para (Na), 3,15 para (P), 594 para (S) e 0,10 mg L⁻¹ para (Sr). Cobre, Mn e Sr apresentaram as menores concentrações médias nas amostras 0,032, 0,010 e 0,10 mg L⁻¹, respectivamente. Os macroatomitos Na e S foram encontrados em maiores concentrações médias nas amostras de essência alimentícia.

As Tabelas 40 e 41 também mostram os resultados das análises em bebidas energéticas, gelatina em pó e refresco em pó. Alumínio foi encontrado somente nas amostras de bebida energética A e refresco em pó com concentrações de $2,52 \pm 0,04$ mg L⁻¹ e $7,50 \pm 0,0007$ µg g⁻¹, respectivamente. O Joint FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations)/WHO (World Health Organization) Expert Committee on Food Additives (JECFA) (FAO/WHO, 2010), estabeleceu uma ingestão semanal tolerável provisória (*Provisional tolerable weekly intake* - PTWI) de 1,0 mg kg⁻¹ por peso corporal (*body weight* - bw) em todos compostos de Al em alimentos e aditivos. Desta forma, considerando o consumo de uma porção de 260 mL e 5,0 g por dia para o bebida energética A e refresco em pó, como informado na embalagem, a concentração de Al estaria abaixo do PTWI, para um adulto de 60 kg.

A amostra de bebida energética A foi a única que apresentou concentração de Ba ($0,119 \pm 0,0015$ mg L⁻¹). Nas amostras de bebidas energéticas, as concentrações dos elementos químicos variaram entre <0,00004 (Sr) e 1121 mg L⁻¹ (S). Nas amostras bebida energética A e B, as concentrações de S encontradas foram de 1121 e 151,4 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 41). O não metal S está presente na Taurina (C₂H₇NO₃S), substância utilizada na maioria das bebidas energéticas, atuando no sistema nervoso central como estimulante. Além disso, os corantes caramelo IV, tartrazina e amarelo crepúsculo também estão presentes na sua composição, sendo um aditivo que contém sulfito na sua composição. Nas mesmas amostras de bebida energética, as concentrações de K foram de 73,6 mg L⁻¹ (bebida energética A) e 86,5 mg L⁻¹ (bebida energética B). O elemento K faz parte da composição do conservante sorbato de potássio (C₆H₇KO₂), presente na bebida energética. Nestas amostras, a concentração de P foi de 0,721 mg L⁻¹ (bebida energética A) e 0,478 mg L⁻¹ (bebida energética B) (Tabela 41).

Um trabalho recente realizado por da Silva *et al.* (DA SILVA *et al.*, 2021) otimizou um método de digestão ácida em forno micro-ondas, utilizando HNO₃, HCl e H₂O₂, para determinar S, K e P em bebidas energéticas, além de outros elementos e outras amostras de alimentos. No referido estudo, da Silva *et al.* (DA SILVA *et al.*, 2021) encontraram, nas bebidas energéticas, o elemento S com concentração variando entre 55 e 1134 mg L⁻¹ e concentrações médias para K e P de 64,26 e 0,73 mg L⁻¹, respectivamente. Levando em consideração os resultados apresentados anteriormente para S, K e P, no presente estudo, as concentrações encontradas nas bebidas energéticas foram similares às concentrações médias encontradas no estudo de da Silva *et al.* (DA SILVA *et al.*, 2021), no entanto, o presente estudo propõe um método mais brando, simples e menor custo, utilizando somente HNO₃ por meio de ultrassom como fonte de energia.

As amostras de gelatina e refresco em pó são amostras sólidas na forma de pó, com composições semelhantes, que após a dissolução em água, prepara alimentos instantâneos. Entre essas amostras, a concentração variou entre <0,003 (Sr) e 17290 µg g⁻¹ (Na). A amostra de refresco em pó apresentou concentrações maiores para a maioria dos elementos determinados, em relação a outros tipos de alimentos, como o Al (7,50), Ca (6720), Fe (7,44), Mg (71,9), Mn (0,420), P (3208), Sr (5,63), Ti (25,8) e Zn (201,5), em µg g⁻¹.

Potássio e Na foram encontrados em maiores concentrações na amostra de gelatina em pó, 467 e 17290 µg g⁻¹, respectivamente. Em seguida, a amostra de refresco em pó apresentou a segunda maior concentração de K (397,3 µg g⁻¹) e Na (6349 µg g⁻¹). A concentração de S encontrada nas amostras de gelatina e refresco em pó foi de 2214 e 2220 µg g⁻¹, respectivamente. Nesses dois alimentos, é informado, na embalagem, que está presente em suas composições, o adoçante artificial acesulfame de potássio, sendo uma possível fonte de K nessas amostras. Nas suas composições, também há regulador de acidez citrato trissódico e conservantes, que possuem a concentração de Na. O sódio e o potássio são importantes nutrientes essenciais para a saúde humana, no entanto, o consumo excessivo desses elementos químicos, estão relacionados principalmente com doenças de hipertensão. A relação K:Na está relacionada com doenças cardiovasculares e a mortalidade. Além disso, o K em excesso pode causar problemas renais (SINGH & CHANDORKAR, 2018). A concentração de enxofre encontrada nas amostras de gelatina e refresco em pó pode ser oriunda dos corantes utilizados nesses alimentos.

Entre todos os tipos de amostras analisadas neste trabalho, a amostra de refresco em pó foi a única com concentrações de Ti e Zn, 25,8 e 201,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O metal Ti é muito utilizado na forma de dióxido de titânio (TiO_2) como pigmento branco em corantes alimentícios na produção desse tipo de alimento (SANTOS *et al.*, 2021). É uma substância que vêm sendo amplamente utilizada em diversos tipos de alimentos no mundo todo, sem nenhuma restrição. O TiO_2 é utilizado, principalmente, para melhorar a cor e aparência dos alimentos, principalmente em alimentos infantis. Vários estudos têm relatado que o TiO_2 presente nos alimentos, pode aumentar a velocidade com que os processos relacionados com o câncer acontecem (GIVELET *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2020).

Cálcio e P foram encontrados em maiores concentrações na amostra de refresco em pó, 6720 e 3208 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Possivelmente, a principal fonte desses dois elementos está relacionada com o antiemético fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, informado na embalagem desse alimento, utilizado para diminuir as características higroscópicas em alimentos e como fonte de cálcio. A ingestão de grandes quantidades de P pode prejudicar a saúde óssea e cardiovascular (TIAN *et al.*, 2021).

6.4. Considerações finais

O planejamento fatorial fracionário mostrou ser uma eficiente ferramenta quimiométrica utilizada para otimização de métodos analíticos para determinação de constituintes inorgânicos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V e Zn) em amostras de essência alimentícia com detecção por ICP OES.

A avaliação do teor de carbono orgânico dissolvido mostrou que para o método de digestão assistida por ultrassom (%DOC, média de 0,48%) apresentou similaridade quando comparado com o método de digestão por bloco digestor fechado (média de 0,46%), mostrando ser um procedimento eficiente, viável e de baixo custo na mineralização de constituintes inorgânicos em amostras de essência alimentícia.

A partir da comparação entre os dois métodos de digestão, observou-se concordância aceitável para uma análise química quantitativa (80-120%), assim como, boa precisão, expressa com desvio padrão relativo (RSD). A exatidão e precisão do

método proposto por ultrassom e do método de bloco digestor também foram avaliados através do teste de adição e recuperação, obtendo resultados com boa exatidão e precisão.

A análise direta das amostras de essência alimentícia também foi avaliada através do teste de adição e recuperação, sendo observado uma diminuição da intensidade do sinal analítico, causando interferência não espectral devido à presença de alto teor de carbono na matriz. Desta forma, os testes realizados mostraram que é necessário um pré-tratamento da amostra antes da determinação por ICP OES.

As amostras de essência alimentícia apresentaram maiores concentrações médias de Na (158 mg L^{-1}) e S (158 mg L^{-1}). O método proposto também foi validado e aplicado em outros tipos de amostras de alimentos como bebidas energéticas, gelatina em pó e refresco em pó. Alumínio foi quantificado somente nas amostras bebida energética A ($2,52 \text{ mg L}^{-1}$) e refresco em pó ($7,50 \mu\text{g g}^{-1}$). A amostra de bebida energética A foi a única que apresentou concentração de Ba ($0,119 \mu\text{g g}^{-1}$) e somente a amostra de refresco em pó apresentou concentração de Ti e Zn, 25,8 e $201,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

A digestão assistida por ultrassom mostrou ser um método simples e eficiente, com resultados estatisticamente similares ao método de digestão em bloco digestor fechado. O método proposto utiliza temperaturas mais baixas à pressão atmosférica, menos reagentes, sendo mais ameno, mais viável e menos laborioso para uma análise de rotina na determinação de constituintes inorgânicos em essências alimentícias, bebidas energéticas e alimentos em pó por ICP OES.

7. CONCLUSÃO

O preparo das amostras se mostrou uma etapa crucial, onde diferentes tipos de matrizes complexas e a grande quantidade de elementos a serem determinados, exigiram diferentes estratégias adequadas para a medição por ICP OES. Os métodos analíticos de extração em bloco digestor com sistema fechado e digestão assistida por ultrassom foram desenvolvidos e aplicados para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de solo, fertilizantes minerais, essência alimentícia, gelatina em pó, bebidas energéticas e refrescos em pó, mostrando boa precisão e exatidão.

A utilização de técnicas de planejamento de experimentos ajudou na otimização das variáveis estudadas no preparo das amostras, alcançando as melhores condições experimentais estudadas, sendo possível realizar a determinação simultânea de 22 elementos químicos por ICP OES. As ferramentas quimiométricas se mostraram uma boa alternativa como estratégia para redução do número de experimentos, utilização de menores quantidades de ácidos minerais, reduzindo o tempo e gastos, e por consequência, minimizando a produção de resíduos químicos, sem ocorrer a perda de eficiência nas análises. Com a produção dos resultados, foi possível avaliar os dados gerados por meio de diferentes análises estatísticas, onde a qualidade dos mesmos foi garantida através das análises de CRM, testes de adição e recuperação e comparação entre métodos.

O método otimizado para extração de constituintes inorgânicos em solo urbano de Aracaju mostrou ser eficaz para quantificar os elementos químicos nesse tipo de matriz, sem precisar fazer uso de ácido fluorídrico (HF) e sem usar grandes volumes de ácidos como nos métodos oficiais. O método desenvolvido de digestão assistida por ultrassom também se mostrou eficiente, utilizando como energia, as ondas ultrassônicas para o preparo das amostras de alimentos, sendo um método mais brando do que o método de digestão em bloco digestor.

Vários procedimentos de preparo de amostras podem ser encontrados na literatura, porém, poucos trabalhos apresentam procedimentos ambientalmente amigáveis. Este trabalho de tese apresentou diferentes estratégias para o preparo de amostras com diferentes tipos de matrizes, como ambiental e de alimentos, alcançando todos os objetivos, conseguindo obter, principalmente, a redução do consumo de reagentes e redução de resíduos químicos, mantendo a qualidade dos resultados analíticos, em

comparação com os métodos oficiais estabelecidos que fazem uso de grandes quantidades de ácidos e outros reagentes.

8. REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6502. Rochas e Solos, 1995.
- ACKAH, M. Soil elemental concentrations, geoaccumulation index, non-carcinogenic and carcinogenic risks in functional areas of an informal e-waste recycling area in Accra, Ghana. **Chemosphere**, v. 235, p. 908–917, 2019.
- ADIMALLA, N. Heavy metals contamination in urban surface soils of Medak province, India, and its risk assessment and spatial distribution. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 59–75, 2020a.
- ADIMALLA, N. Heavy metals pollution assessment and its associated human health risk evaluation of urban soils from Indian cities: a review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 173–190, 2020b.
- ADIMALLA, N.; CHEN, J.; QIAN, H. Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: A case study from an urban region of South India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 194, n. 126, p. 110406, 2020.
- ALI, U.; SHAABAN, M.; BASHIR, S.; GAO, R.; FU, Q.; ZHU, J.; HU, H. Rice straw, biochar and calcite incorporation enhance nickel (Ni) immobilization in contaminated soil and Ni removal capacity. **Chemosphere**, v. 244, p. 125418, 2020.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução - RDC nº 2, de Janeiro de 15 de 2007. Aprova o Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2007/rdc0002_15_01_2007.html (acesso em: 8 de Outubro de 2021).
- ARACAJU. Aspectos Geográficos. Disponível em: <https://www.aracaju.se.gov.br/aracaju/aspectos_geograficos> Acesso em: 30 de Jan. de 2020a.
- ARIAS, O. V.; GARRIDO, A.; VILLETÀ, M.; TARQUIS, A. M. Homogenisation of a soil properties map by principal component analysis to define index agricultural insurance policies. **Geoderma**, v. 311, p. 149–158, 2018.
- AUGUSTO, A. S.; BARSANELLI, P. L.; PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R.; Calibration strategies for the direct determination of Ca, K, and Mg in commercial samples of powdered milk and solid dietary supplements using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), **Food Res. Int.** v. 94, p. 72–78, 2017.
- BALCAEN, L.; BOLEA-FERNANDEZ, E.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 894, p. 7–19, 2015.

BARBOSA, J. T. P.; SANTOS, C. M. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products, **Food Chem.**, v. 175, p. 212–217, 2015.

BAUER, G.; LIMBECK, A. ETV-ICP-OES analysis of trace elements in fly-ash samples - A fast and easy way for simplified routine determination. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 496–501, 2018.

BEBBER, D. P.; RICHARDS, V. R. A meta-analysis of the effect of organic and mineral fertilizers on soil microbial diversity. **Applied Soil Ecology**, v. 175, p. 104450, 2022.

BERN, C. R.; WALTON-DAY, K.; NAFTZ, D. L. Improved enrichment factor calculations through principal component analysis: Examples from soils near breccia pipe uranium mines, Arizona, USA. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 90–100, 2019.

BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C.; NOVAES, C. G.; DOS SANTOS, A. M. P.; VALASQUES, G. S.; CERQUEIRA, U. M. F. M.; ALVES, J. P. S. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. **Talanta**, v. 194, n. October 2018, p. 941–959, 2019.

BIATA, N. R.; MASHILE, G. P.; RAMONTJA, J.; MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 76, p. 14–21, 2019.

BINGS, N. H.; ORLANDINI VON NIESSEN, J. O.; SCHAPER, J. N.; Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry - Critical review, **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.** v. 100, p. 14–37, 2014.

BORAH, P.; GUJRE, N.; RENE, E. R.; RANGAN, L.; PAUL, R. K.; KARAK, T.; MITRA, S. Assessment of mobility and environmental risks associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site. **Chemosphere**, v. 254, p. 126852, 2020.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3ª ed., Porto Alegre: Editora Bookman, 2013.

BRASIL. Decreto Nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. Acesso em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm>, 2022.

BRTNICKÝ, M.; PECINA, V.; HLADKÝ, J.; RADZIEMSKA, M.; Koudelková, Z.; KLIMÁNEK, M.; RICHTER, L.; ADAMCOVÁ, D.; ELBL, J.; GALIOVÁ, M. V.; BALÁKOVÁ, L.; KYNICKÝ, J.; SMOLÍKOVÁ, V.; HOUSKA, J.; Vaverková, M. D. Assessment of phytotoxicity, environmental and health risks of historical urban park soils. **Chemosphere**, v. 220, p. 678–686, 2019.

CEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução Nº 01/2019, de 27 de Fevereiro de 2019, Dispõe sobre os critérios e valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Sergipe quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, 2019.

CENTENO, L. N.; TIMM, L. C.; REICHARDT, K.; BESKOW, S.; CALDEIRA, T. L.; OLIVEIRA, L. M.; WENDROTH, O. Identifying regionalized co-variate driving factors to assess spatial distributions of saturated soil hydraulic conductivity using multivariate and state-space analyses. **Catena**, v. 191, n. October 2019, p. 104583, 2020.

CERUTTI, S.; PACHECO, P. H.; GIL, R.; MARTINEZ, L. D. Green sample preparation strategies for organic/inorganic compounds in environmental samples. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 19, p. 76–86, 2019.

CESAR, R. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/propriedades/>> Acesso em: 30 de Jan. de 2020a.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do solo**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>> Acesso em: 30 de Maio. de 2020b.

CHAND, V.; PRASAD, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p. 53–61, 2013.

CHEN, C. T.; BANARU, D.; SARNET, T.; HERMANN, J. Two-step procedure for trace element analysis in food via calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.** v. 150, p. 77–85, 2018a.

CHEN, X.; LU, X. Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in topsoil from an area in Xi'an city, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 151, p. 153–160, 2018.

CHEN, S.; CADE-MENUN, B. J.; BAINARD, L. D.; LUCE, M. St.; HU, Y.; CHEN, Q. The influence of long-term N and P fertilization on soil P forms and cycling in a wheat/fallow cropping system. **Geoderma**, v. 404, p. 115274, 2021.

CHEN, X.X.; LIU, Y.M.; ZHAO, Q.Y.; CAO, W.Q.; CHEN, X.P.; ZOU, C.Q. Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114348, 2020.

CHOLEVA, T. G.; TSOGAS, G. Z.; VLESSIDIS, A. G.; GIOKAS, D. L. Development of a sequential extraction and speciation procedure for assessing the mobility and fractionation of metal nanoparticles in soils. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114407, 2020.

CHU, W. Y.; WENG, Y. M.; JIANG, S. J.; SAHAYAM, A. C. Coupling ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrasonic nebulization for sulfur speciation in dry foods, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 157, p. 63–67, 2019.

CICHELLA, D.; ZUZOLO, D.; ALBANESE, S.; FEDELE, L.; TOTA, I. D.; GUAGLIARDI, I.; THIOMBANE, M.; VIVO, B.; LIMA, A. Urban soil contamination in Salerno (Italy): Concentrations and patterns of major, minor, trace and ultra-trace elements in soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 213, n. October 2019, p. 106519, 2020.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de Dezembro de 2009, Dispõe sobre os critério e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, 2009.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011, Estabelece os Valores de Referência de Qualidade dos Solos, 2011.

CPRH – Agencia Estadual do Meio Ambiente. Instrução Normativa CPRH nº 7 DE 07/07/2014, Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, 2014.

DALA-PAULA, B. M.; CUSTÓDIO, F. B.; KNUPP, E. A. N.; PALMIERI, H. E. L.; SILVA, J. B. B.; GLÓRIA, M. B. A. Cadmium, copper and lead levels in different cultivars of lettuce and soil from urban agriculture. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 383–389, 2018.

DA SILVA, E. B.; GAO, P.; XU, M.; GUAN, D.; TANG, X.; MA, L. Q. Background concentrations of trace metals As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Se, and Zn in 214 Florida urban soils: Different cities and land uses. **Environmental Pollution**, p. 114737, 2020.

DA SILVA, I. J. S.; LAVORANTE, A. F.; PAIM, A. P. S.; DA SILVA, M. J. Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES, **Food Chemistry**, v. 319, p. 126435, 2020a.

DA SILVA, F.B. V.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; DA SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soil contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 14, p. 553-562, 2016.

DA SILVA, V. H. C.; DA SILVA JUNIOR, A. L. S.; LÔBO, I. P.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; SILVA, A. G.; LIMA, L. S.; JESUS, R. M. Chemometric tools in the optimization of a microwave-assisted digestion procedure for guarana-based drink samples and data analysis from elemental, caffeine, and epicatechin contents, **Food Chem.** v. 365, p. 130468, 2021.

DAVARI, M.; GHOLAMI, L.; NABIOLLAHI, K.; HOMAEE, M.; JAFARI, H. J. Deforestation and cultivation of sparse forest impacts on soil quality (case study: West Iran, Baneh). **Soil and Tillage Research**, v. 198, n. November 2019, p. 104504, 2020.

DAVILA, R. B.; FONTES, M. P. F.; PACHECO, A. A.; FERREIRA, M. DA S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136151, 2020.

DENG, W.; LIU, W.; LI, X.; YANG, Y. Source apportionment of and potential health risks posed by trace elements in agricultural soils: A case study of the Guanzhong Plain, northwest China. **Chemosphere**, v. 258, p. 127317, 2020a.

DENG, Y.; WENG, L.; LI, Y.; CHEN, Y.; MA, J. Redox-dependent effects of phosphate on arsenic speciation in paddy soils. **Environmental Pollution**, v. 264, p. 114783, 2020b.

DE PAIVA, E. L.; MEDEIROS, C.; FIORAVANTI, M. I. A.; MILANI, R. F.; MORGANO, M. A.; LIMA PALLONE, J. A.; ARISSETO-BRAGOTTO, A. P. Aluminium in infant foods: Total content, effect of in vitro digestion on bioaccessible

fraction and preliminary exposure assessment. **J. Food Compos. Anal.** v. 90, p. 103493, 2020.

DIMPE, K. M.; NGILA, J. C.; MABUBA, N.; NOMNGONGO, P. N. Evaluation of sample preparation methods for the detection of total metal content using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) in wastewater and sludge. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 76–78, n. 2014, p. 42–48, 2014.

DIQUATTRO, S.; GARAU, G.; MANGIA, N. P.; DRIGO, B.; LOMBI, E.; VASILEIADIS, S.; CASTALDI, P. Mobility and potential bioavailability of antimony in contaminated soils: Short-term impact on microbial community and soil biochemical functioning. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 196, n. April, p. 110576, 2020.

DOS SANTOS, I. F.; DOS SANTOS, A. M. P.; BARBOSA, U. A.; LIMA, J. S.; DOS SANTOS, D. C.; MATOS, G. D. Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **Microchemical Journal**, v. 110, p. 439–443, 2013.

DOS SANTOS, J. M.; ANDRADE, J. K.; GALVÃO, F.; FELSNER, M. L. Optimization and validation of ultrasound-assisted extraction for the determination of micro and macro minerals in non-centrifugal sugar by F AAS, *Food Chemistry*, v. 292, p. 66–74, 2019.

DOS ANJOS, S. L.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A. R.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v. 178, n. October 2017, p. 842–846, 2018.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. 1ª ed., Campinas: Embrapa, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª ed., revista e ampliada – Brasília, DF: Embrapa, 2017.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Os Solos do Brasil**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tema-solos-brasileiros/solos-do-brasil>> Acesso em: 30 de Jan. de 2020a.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ª ed., revista e ampliada – Brasília, DF: Embrapa, 2018.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Solos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/contando-ciencia/solos>> Acesso em: 30 de Jan. de 2020b.

FAO/WHO - Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization. **Aluminium in drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**, p. 8–23, 2010. <https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/aluminium.pdf> Acesso em: 8 de Outubro de 2021.

FAN, Y.; LI, Y.; LI, H.; CHENG, F. Evaluating heavy metal accumulation and potential risks in soil-plant systems applied with magnesium slag-based fertilizer. **Chemosphere**, v. 197, p. 382-388, 2018.

FAN, Y.; ZHENG, C.; LIU, H.; HE, C.; SHEN, Z.; ZHANG, T. C. Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: Performance and mechanism. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 191, n. December 2019, p. 110145, 2020.

FARIÑAS, J. C.; RUCANDIO, I.; POMARES-ALFONSO, M. S.; VILLANUEVA-TAGLE, M. E.; LARREA, M. T. Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 154, p. 53–62, 2016.

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Portaria FEPAM N.º 85/2014, Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, 2014.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. DE; SOUZA BRAZ, A. M. DE; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, n. April, p. 453–463, 2018.

FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. S.; SANTOS, D. C. M. B.; FONTANA, K. B.; MARANHÃO, T. A.; ALMEIDA, T. S.; ARAUJO, R. G. O. Characterisation of the mineral composition of tobacco products (cigar, shredded and rope), **Microchem. J.**, v. 151, p. 104196, 2019.

FERREIRA, S. L.C.; BEZERRA, M. A.; SANTOS, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L.; NOVAES, C. G.; OLIVEIRA, O. M. C.; OLIVEIRA, M. L.; GARCIA, R. L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, p. 1–6, 2018.

FERREIRA, S. L. C. Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos. Editora Vento Leste, 1ª ed. Salvador-Ba, 2015.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; CARVALHO, V. S. DE; ERIK, G. P.; QUEIROZ, A. F. S.; FELIX, C. S. A.; DANIEL, L. F.; DOURADO, G. B.; OLIVEIRA, R. V. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 176–182, 2018.

GIVELET, L.; TRUFFIER-BOUTRY, D.; NOËL, L.; DAMLENCOURT, J. F.; JITARU, P.; GUÉRIN, T. Optimisation and application of an analytical approach for the characterisation of TiO₂ nanoparticles in food additives and pharmaceuticals by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, **Talanta**, v. 224, p. 121873, 2021.

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, **Anal. Chim. Acta.**, v. 445, p. 269–275, 2001.

GRASSI, C.; CECCHI, S.; BALDI, A.; ZANCHI, C. A.; ORLANDINI, S.; PARDINI, A.; NAPOLI, M. Crop suitability assessment in remediation of Zn contaminated soil. **Chemosphere**, v. 246, p. 125706, 2020.

GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 216

Spectrochimica Acta Part B, v. 63, p. 234–243, 2008.

GRINDLAY, G.; MORA, J.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M.; VANHAECKE, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry, **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.** v. 86, p. 42–49, 2013.

GUINDO, M. L.; KABIR, M. H.; CHEN, R.; LIU, F. Potential of Vis-NIR to measure heavy metals in different varieties of organic-fertilizers using Boruta and deep belief network. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 228, p. 112996, 2021.

GUO, B.; SU, Y.; PEI, L.; WANG, X.; ZHANG, B.; ZHANG, D.; WANG, X. Ecological risk evaluation and source apportionment of heavy metals in park playgrounds: a case study in Xi'an, Shaanxi Province, a northwest city of China. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08744-x.

GUREVITCH, J.; SCHEINER, S. M.; FOX, G. A. **Ecologia Vegetal**. 2ª ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2009.

HABIBOLLAHI, M. H.; KARIMYAN, K.; ARFAEINIA, H.; MIRZAEI, N.; SAFARI, Y.; AKRAMIPOUR, R.; SHARAFI, H.; FATTAHI, N. Extraction and determination of heavy metals in soil and vegetables irrigated with treated municipal wastewater using new mode of dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidified deep eutectic solvent followed by GFAAS. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 2, p. 656–665, 2019.

HAN, Q.; WANG, M.; CAO, J.; GUI, C.; LIU, YANPING; HE, X.; HE, Y.; LIU, YANG. Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 191, n. August 2019, p. 110157, 2020.

HE, C.; ZHAO, Y.; WANG, F.; OH, K.; ZHAO, Z.; WU, C.; ZHANG, X.; CHEN, X.; LIU, X. Phytoremediation of soil heavy metals (Cd and Zn) by castor seedlings: Tolerance, accumulation and subcellular distribution. **Chemosphere**, v. 252, p. 126471, 2020.

HE, M.; YAN, P.; YU, H.; YANG, S.; XU, J.; LIU, X. Spatiotemporal modeling of soil heavy metals and early warnings from scenarios-based prediction. **Chemosphere**, v. 255, p. 126908, 2020.

HELTAI, G.; GYŐRI, Z.; FEKETE, I.; HALÁSZ, G.; KOVÁCS, K.; TAKÁCS, A.; KHUMALO, L.; HORVÁTH, M. Application of flexible multi-elemental ICP-OES detection in fractionation of potentially toxic element content of solid environmental samples by a sequential extraction procedure. **Microchemical Journal**, v. 149, n. January, p. 104029, 2019.

HOODA, P. S. **Trace Elements in Soils**. 1ª ed., John Wiley e Sons Ltd., Chichester, United Kingdom, 2010.

HOU, W.; TIAN, Y.; LIAO, T.; HUANG, Y.; TANG, Z.; WU, Y.; DUAN, Y. Development of the mass spectral fingerprint by headspace-solid-phase microextraction-mass spectrometry and chemometric methods for rapid quality control of flavoring essence, **Microchem. J.** v. 128, p. 75–83, 2016.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/se/aracaju/panorama>> Acesso em: 30 de Jan. de 2020.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; AL-MAMUN, M. H.; EATON, D. W. Human and ecological risks of metals in soils under different land-use types in an urban environment of Bangladesh. **Pedosphere**, v. 30, n. 2, p. 201–213, 2020.

IUPAC - International Union For Pure And Applied Chemistry. **Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches**. vol. 72, No. 8, p. 1453–1470, 2000.

IUPAC - International Union For Pure And Applied Chemistry. **Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II**. Data interpretation Analytical chemistry division, **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** v. 33, p. 241–245, 1978.

JIN, Y.; O'CONNOR, D.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.; LIU, A.; HOU, D. Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis. **Environment International**, v. 124, n. November 2018, p. 320–328, 2019.

KANDIC, S.; TEPE, S. J.; BLANCH, E. W.; DE SILVA, S.; MIKKONEN, H. G.; REICHMAN, S. M. Quantifying factors related to urban metal contamination in vegetable garden soils of the west and north of Melbourne, Australia. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 193-202, 2019.

KAUR, M.; KUMAR, A.; MEHRA, R.; KAUR, I. Quantitative assessment of exposure of heavy metals in groundwater and soil on human health in Reasi district, Jammu and Kashmir. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 77–94, 2020.

KHADHAR, S.; SDIRI, A.; CHEKIRBEN, A.; AZOUZI, R.; CHAREF, A. Integration of sequential extraction, chemical analysis and statistical tools for the availability risk assessment of heavy metals in sludge amended soils. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114543, 2020.

KIM, B. S. M.; ANGELI, J. L. F.; FERREIRA, P. A. L.; DE MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, n. November 2017, p. 548–552, 2018.

KONG, Y.; MA, R.; LI, G.; WANG, G.; LIU, Y.; YUAN, J. Impact of biochar, calcium magnesium phosphate fertilizer and spent mushroom substrate on humification and heavy metal passivation during composting. **Science of the Total Environment**, v. 824, p. 153755, 2022.

KORN, M. G. A.; MORTE, E. S. B.; DOS SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; DOS SANTOS, W. P. C.; DOS SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods – A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 67-92, 2008.

KOVÁCS, K.; HALASZ, G.; TAKACS, A.; HELTAI, G.; SZELES, E.; GYORI, Z.; HORVATH, M. Study of ultrasound-assisted sequential extraction procedure for

potentially toxic element content of soils and sediments. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 80–84, 2018.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostra para análise elementar**. 2ª edição, São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019.

KUMAR, N.; BANSAL, A.; SARMA, G. S.; RAWAL, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, v. 123, p. 186–199, 2014.

LABORDA, F.; BOLEA, E.; JIMÉNEZ-LAMANA, J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 9, p. 15–23, 2016.

LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124–128, 2016.

LIU, J. J.; DIAO, Z. H.; XU, X. R.; XIE, Q.; NI, Z. X. In situ arsenic speciation and the release kinetics in coastal sediments: A case study in Daya Bay, South China Sea. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2221–2230, 2019.

LIU, J.; LIU, Y. J.; LIU, Y.; LIU, Z.; ZHANG, A. N. Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, n. June, p. 261–269, 2018.

LIU, L.; LIU, Q.; MA, J.; WU, H.; QU, Y.; GONG, Y.; YANG, S.; AN, Y.; ZHOU, Y. Heavy metal(loid)s in the topsoil of urban parks in Beijing, China: Concentrations, potential sources, and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114083, 2020.

LUBOS, C.; DREIBRODT, S.; BAHR, A. Analysing spatio-temporal patterns of archaeological soils and sediments by comparing pXRF and different ICP-OES extraction methods. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 9, p. 44–53, 2016.

LÜ, J.; JIAO, W. BIN; QIU, H. Y.; CHEN, B.; HUANG, X. X.; KANG, B. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You’xi County southeast China. **Geoderma**, v. 310, n. August 2017, p. 99–106, 2018.

LUO, K.; PARK, H.; ADRA, H. J.; RYU, J.; LEE, J. H.; YU, J.; CHOI, S. J.; KIM, Y. R. Charge-switchable magnetic separation and characterization of food additive titanium dioxide nanoparticles from commercial food, **J. Hazard. Mater.**, v. 393, p. 122483, 2020.

MANJUSHA, R.; SHEKHAR, R.; KUMAR, S. J. Ultrasound-assisted extraction of Pb, Cd, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn from edible oils with tetramethylammonium hydroxide and EDTA followed by determination using graphite furnace atomic absorption spectrometer. **Food Chemistry**, v. 294, p. 384–389, 2019.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA N° 27, 05 DE JUNHO DE 2006. <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos->

agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf> Acesso em 16 de Abril de 2022.

MARTINS, F. C. O. L.; SENTANIN, M. A.; DE SOUZA, D. Analytical methods in food additives determination: Compounds with functional applications, **Food Chem.**, v. 272, p. 732–750, 2019.

MEF - Ministry of the Environment, Finland. **Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs**, 2007.

MEHR, M. R.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; SHARIFI, R.; LAHIJANZADEH, A.; KERMANI, M. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province, Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 132, p. 16–26, 2017.

MIAO, X.; HAO, Y.; ZHANG, F.; ZOU, S.; YE, S.; XIE, Z. Spatial distribution of heavy metals and their potential sources in the soil of Yellow River Delta: a traditional oil field in China. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 7–26, 2020.

MILLER, J. N. & MILLER, J. C. *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6^a ed. London, Pearson Education Limited, 2010.

MILANI, R. F.; SANCHES, V. L.; MORGANO, M. A.; CADORE, S. Trace elements in ready-to-drink ice tea: Total content, in vitro bioaccessibility and risk assessment. **Food Res. Int.** v. 137, p. 109732, 2020.

MINKINA, T.; RAJPUT, V.; FEDORENKO, G.; FEDORENKO, A.; MANDZHIEVA, S.; SUSHKOVA, S.; MORIN, T.; YAO, J. Anatomical and ultrastructural responses of *Hordeum sativum* to the soil spiked by copper. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 45–58, 2020.

MIR-MARQUÉS, A.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Mineral analysis of human diets by spectrometry methods. **TrAC - Trends Anal. Chem.** v. 82, p. 457–467, 2016.

MIRZAEI, M.; MAROFI, S.; SOLGI, E.; ABBASI, M.; KARIMI, R.; RIYAH BAKHTYARI, H. R. Ecological and health risks of soil and grape heavy metals in long-term fertilized vineyards (Chaharmahal and Bakhtiari province of Iran). **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 27–43, 2020.

MORADI, M.; RAZAVI, R.; OMER, A. K.; FARHANGFAR, A.; MCCLEMENTS, D. J. Interactions between nanoparticle-based food additives and other food ingredients: A review of current knowledge. **Trends in Food Science & Technology**, v. 120, p. 75–87, 2022.

MORERA-GÓMEZ, Y.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M.; ARMAS-CAMEJO, A.; VIERA-RIBOT, O.; MORALES, M. C.; ALEJO, D.; ELUSTONDO, D.; LASHERAS, E.; SANTAMARÍA, J. M. Pollution monitoring in two urban areas of Cuba by using *Tillandsia recurvata* (L.) L. and top soil samples: Spatial distribution and sources. **Ecological Indicators**, v. 126, p. 107667, 2021.

MORILLAS, H.; GREDILLA, A.; CARRERO, J. A.; HUALLPARIMACHI, G.; GALLEGO-CARTAGENA, E.; MAGUREGUI, M.; MARCAIDA, I.; ASTETE, F.; MADARIAGA, J. M. Impact assessment of metals on soils from Machu Picchu archaeological site. **Chemosphere**, v. 242, 2020.

MULLAPUDI, V. B. K.; KRISHNAN, C.; GUMMA, V.; DHERAM, K. Development of a simple and rapid microwave-assisted extraction method using very dilute solutions of perchloric acid and hydrogen peroxide for the multi-elemental analysis of food materials by ICP-OES: A green analytical method. **Microchemical Journal**, v. 146, n. January, p. 807–817, 2019.

MULLER, E. I.; MULLER, C. C.; SOUZA, J. P.; MULLER, A. L. H.; ENDERS, M. S. P.; DONEDA, M.; FROHLICH, A. C.; IOP, G. D.; ANSCHAU, K. F. Green microwave-assisted wet digestion method of carbohydrate-rich foods with hydrogen peroxide using single reaction chamber and further elemental determination using ICP-OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 257–261, 2017.

MULLER, E. I.; SOUZA, J. P.; MULLER, C. C.; MULLER, A. L. H.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A. Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS. **Talanta**, v. 156-157, p. 232–238, 2016.

MULLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the rhine river. **Geojournal**, 2, p. 108-118, 1969.

MURTAZIN, A.; GROH, S.; NIEMAX, K. Investigation of sample introduction- and plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry applying single analyte droplet and particle injection, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 67, p. 3–16, 2012.

NELMS, S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Blackwell Publishing Ltd, USA, 2005.

NEZAT, C. A.; HATCH, S. A.; UECKER, T. Heavy metal content in urban residential and park soils: A case study in Spokane, Washington, USA. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 186-193, 2017.

NOGUEIRA, T. A. R.; ABREU-JUNIOR, C. H.; ALLEONI, L. R. F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; VIEIRA, C. S.; LESSA, L. G. F.; CAPRA, G. F. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, n. March, p. 10–19, 2018.

NOVAES, G. C.; FERREIRA, S. L. C.; NETO, J. H. S.; DE SANTANA, F. A.; PORTUGAL, L. A.; GOICOECHEA, H. C. A Multiple Response Function for Optimization of Analytical Strategies Involving Multi-elemental Determination. **Current Analytical Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 94–101, 2016.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I. L. S.; NETO, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 128, p. 331–346, 2016.

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, p. 174–182, 2003.

ONU. **World Urbanization Prospects: The 2018 Revision**. Disponível em: <<https://population.un.org/wup/>>.

OSIBOTE, A.; OPUTU, O. Fate and partitioning of heavy metals in soils from landfill sites in Cape Town, South Africa: a health risk approach to data interpretation. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 283–312, 2020.

PARDINHO, R. B.; VECCHIA, P. D.; MENDES, A. L. G.; BIZZI, C. A.; MELLO, P. A.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O₂ pressure. **Food Chemistry**, v. 263, n. January, p. 37–41, 2018.

PAYE, H. DE S.; MELLO, J. W. V. DE; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E. I. F.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; DE MELO, S. B.; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 6, p. 2041–2051, 2010.

PENEZIĆ, A.; TERCIER-WAEBER, M. LOU; ABDU, M.; BOSSY, C.; DUTRUCH, L.; BAKKER, E.; SCHÄFER, J. Spatial variability of arsenic speciation in the Gironde Estuary: Emphasis on dynamic (potentially bioavailable) inorganic arsenite and arsenate fractions. **Marine Chemistry**, v. 223, n. April, p. 103804, 2020.

PENTEADO, J. O.; BRUM, R. L.; RAMIRES, P. F.; GARCIA, E. M.; DOS SANTOS, M.; JÚNIOR, F. M. R. S. Health Risk Assessment in urban parks soils contaminated by metals, Rio Grande city (Brazil) case study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111737, 2021.

PENTEADO, P. B.; NOGAROTTO, D. G.; BALTAZAR, J. P.; POZZA, S. A.; CANTERAS, F. B. Inorganic pollution in urban topsoils of Latin American cities: A systematic review and future research direction. **Catena**, v. 210, p. 105946, 2022.

Picó, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 84-99, 2013.

PICOLOTO, R. S.; WILTSCHE, H.; KNAPP, G.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 123–130, 2013.

POBLETE-GRANT, P.; CARTES, P.; PONTIGO, S.; BIRON, P.; MORA, M. L.; RUMPEL, C. Phosphorus fertiliser source determines the allocation of root-derived organic carbon to soil organic matter fractions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 167, p. 108614, 2022.

PRATAMA, H. B.; SUPIJO, M. C.; SUTOPO. Experimental design and response surface method in geothermal energy: A comprehensive study in probabilistic resource assessment. **Geothermics**, v. 87, n. December 2019, p. 101869, 2020.

REECE, J. B.; URRY, L. A.; CAIN, M. L.; WASSERMAN, S. A.; MINORSKY, P. V.; JACKSON, R. B. **Biologia de Campbell**. 10^a ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2015.

ROCHA, D. L.; BATISTA, A. D.; ROCHA, F. R. P.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Greening sample preparation in inorganic analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 79-92, 2013.

RÓŻAŃSKI, S. Ł.; KWASOWSKI, W.; CASTEJÓN, J. M. P.; HARDY, A. Heavy metal content and mobility in urban soils of public playgrounds and sport facility areas, Poland. **Chemosphere**, v. 212, p. 456–466, 2018.

SAHOO, P. K.; DALL'AGNOL, R.; SALOMÃO, G. N.; JUNIOR, J. S. F.; DA SILVA,

M. S.; MARTINS, G. C.; SOUZA FILHO, P. W. M.; POWELL, M. A.; MAURITY, C. W.; ANGELICA, R. S.; DA COSTA, M. F.; SIQUEIRA, J. O. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 255–282, 2020.

SANGSAWONG, S.; WAIYAWAT, W.; SHIOWATANA, J.; SIRIPINYANOND, A. Field-flow fractionation: An efficient approach for matrix removal of soil extract for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 6, p. 476–482, 2011.

SANTOS, D. C. M. B.; CARVALHO, L. S. B.; LIMA, D. C.; LEÃO, D. J.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of micronutrient minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction procedure. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 34, p. 75–80, 2014.

SANTOS, H. M.; COUTINHO, J. P.; AMORIM, F. A. C.; LÔBO, I. P.; MOREIRA, L. S.; NASCIMENTO, M. M.; DE JESUS, R. M. Microwave-assisted digestion using diluted HNO₃ and H₂O₂ for macro and microelements determination in guarana samples by ICP OES. **Food Chemistry**, v. 273, n. August 2017, p. 159–165, 2019.

SANTOS, S. H.; COSTA, S. S. L.; SOUZA, S. O.; GARCIA, K. S.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, C. A. B.; ALMEIDA, T. S.; ARAUJO, R. G. O. Development of analytical method for determination of inorganic constituents in powder refreshment using dilute mineral acids and detection by ICP OES, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 32, p. 1361–1372, 2021.

SEAGRI - Secretaria de Estado da Agricultura e Desenvolvimento Rural. **Solos**. Disponível em: <<https://www.seagri.se.gov.br/informacoes/1/14/solos>> Acesso em: 30 de Jan. de 2021.

SEMENKOV, I.; KOROLEVA, T. Heavy metals content in soils of Western Siberia in relation to international soil quality standards. **Geoderma Regional**, v. 21, p. e00283, 2020.

SEPLOG - Secretaria Municipal do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Aracaju em Dados 2016**. Disponível em: <http://fazenda.aracaju.se.gov.br/transparencia/archives/documentos_diversos/aracaju_em_dados.pdf> Acesso em: 30 de Jan. de 2020.

SETÄLÄ, H.; FRANCINI, G.; ALLEN, J. A.; JUMPPONEN, A.; HUI, N.; KOTZE, D. J. Urban parks provide ecosystem services by retaining metals and nutrients in soils. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 451–461, 2017.

SHAH, V.; DAVEREY, A. Phytoremediation: A multidisciplinary approach to clean up heavy metal contaminated soil. **Environmental Technology and Innovation**, v. 18, p. 100774, 2020.

SHI, M.; HOU, S.; SUN, Y.; DANG, H.; SONG, Q.; JIANG, L.; CAO, W.; WANG, H.; HE, X.; WANG, Z. Regional wheat grain manganese and its potential risks affected by soil pH and precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121677, 2020.

SILVA, E. S.; DA SILVA, E. G. P.; SILVA, D. S.; NOVAES, C. G.; AMORIM, F. A. C.; DOS SANTOS, M. J. S.; BEZERRA, M. A.; Evaluation of macro and micronutrient elements content from soft drinks using principal component analysis and Kohonen self-organizing maps, **Food Chem.** v. 273, p. 9–14, 2019.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.** v. 57, p. 1905–1913, 2002.

SILVA JUNIOR, M. M.; PORTUGAL, L. A.; SERRA, A. M.; FERRER, L.; CERDÀ, V.; FERREIRA, S. L. C. On line automated system for the determination of Sb(V), Sb(III), trimethyl antimony(v) and total antimony in soil employing multisyringe flow injection analysis coupled to HG-AFS. **Talanta**, v. 165, n. September 2016, p. 502–507, 2017.

SINGH, M.; CHANDORKAR, S. Is sodium and potassium content of commonly consumed processed packaged foods a cause of concern? **Food Chemistry**, v. 238, p. 117-124, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOODAN, R. K.; PAKADE, Y. B.; NAGPAL, A.; KATNORIA, J. K. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. **Talanta**, v. 125, p. 405–410, 2014.

SOUZA, S. O.; COSTA, S. S. L.; BRUM, B. C. T.; SANTOS, S. H.; GARCIA, C. A. B.; ARAUJO, R. G. O. Determination of nutrients in sugarcane juice using slurry sampling and detection by ICP OES, **Food Chem.**, v. 273, p. 57–63, 2019.

SIMANSKÝ, V.; JONCZAK, J.; HORVÁTHOVÁ, J.; IGAZ, D.; AYDIN, E.; KOVÁCIK, P. Does long-term application of mineral fertilizers improve physical properties and nutrient regime of sandy soils? **Soil & Tillage Research**, v. 215, p. 105224, 2022.

SINGH, B.; SAPKOTA, T. B. The effects of adequate and excessive application of mineral fertilizers on the soil. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, Elsevier, 2022, ISBN 9780124095489, <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00051-3>>.

SRITHONGKUL, C.; KRONGCHAI, C.; SANTASUP, C.; KITTIWACHANA, S. An investigation of the effect of operational conditions on a sequential extraction procedure for arsenic in soil in Thailand. **Chemosphere**, v. 242, p. 125230, 2020.

SRITHONGKUL, C.; WONGSAIPUN, S.; KRONGCHAI, C.; SANTASUP, C.; KITTIWACHANA, S. Investigation of mobility and bioavailability of arsenic in agricultural soil after treatment by various soil amendments using sequential extraction procedure and multivariate analysis. **Catena**, v. 181, n. October 2018, p. 104084, 2019.

SZYMAŃSKA, E.; GERRETZEN, J.; ENGEL, J.; GEURTS, B.; BLANCHET, L.; BUYDENS, L. M. C. Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 34–51, 2015.

SULTAN, M. B.; GHOUDHURY, T. R.; ALAM, Md. N.; DOZA, Md. B.; RAHMANA, Md. M. Soil, dust, and leaf-based novel multi-sample approach for urban heavy metal contamination appraisals in a megacity, Dhaka, Bangladesh. **Environmental Advances**, v. 7, p. 100154, 2022.

SUQUILA, F. A. C.; SCHEEL, G. L.; OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T. Assessment

of ultrasound-assisted extraction combined with supramolecular solvent-based microextraction for highly sensitive cadmium determination in medicinal plant sample by TS-FF-AAS, **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1071–1077, 2019.

SUN, Y.; QIU, T.; GAO, M.; SHI, M.; ZHANG, H.; WANG, X. Inorganic and organic fertilizers application enhanced antibiotic resisto-me in greenhouse soils growing vegetables. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 179, p. 24-30, 2019.

TAN, H.; WANG, C.; LI, H.; PENG, D.; ZENG, C.; XU, H. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-FeS coated humic acid complex in combination with Cr-resistant microflora. **Chemosphere**, v. 242, p. 125251, 2020.

TENG, F.; ZHANG, Y.; WANG, D.; SHEN, M.; HU, D. Iron-modified rice husk hydrochar and its immobilization effect for Pb and Sb in contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. February, p. 122977, 2020.

TEPANOSYAN, G.; SAHAKYAN, L.; BELYAEVA, O.; NAIRUHI MAGHAKYAN, N.; SAGHATELYAN, A. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. **Chemosphere**, v. 184, p. 1230-1240, 2017.

THIOMBANE, M.; BONITO, M. DI; ALBANESE, S.; ZUZOLO, D.; LIMA, A.; VIVO, B. DE. Geogenic versus anthropogenic behaviour and geochemical footprint of Al, Na, K and P in the Campania region (Southern Italy) soils through compositional data analysis and enrichment factor. **Geoderma**, v. 335, n. August 2018, p. 12–26, 2019.

TIAN, Y.; CHEN, Q.; LIN, Y.; LU, Y.; LI, Y.; LIN, H. Quantitative determination of phosphorus in seafood using laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning, **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.**, v. 175, p. 106027, 2021.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction, **Spectrochim. Acta, Part B At. Spectrosc.**, v. 54, p. 895–929, 1999.

TRINDADE, A. S. N.; DANTAS, A. F.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, **Food Chem.**, V. 185, p. 145–150, 2015.

TÓTH, G.; HERMANN, T.; SILVA, M. R. DA; MONTANARELLA, L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, v. 88, p. 299–309, 2016.

TUME, P.; GONZÁLEZ, E.; REYES, F.; FUENTES, J. P.; ROCA, N.; BECH, J.; MEDINA, G. Sources analysis and health risk assessment of trace elements in urban soils of Hualpen, Chile. **Catena**, v. 175, p. 304-316, 2019.

TUME, P.; ROCA, N.; RUBIO, R.; KING, R.; BECH, J. An assessment of the potentially hazardous element contamination in urban soils of Arica, Chile. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, p. 345–357, 2018.

TURAN, V. Confident performance of chitosan and pistachio shell biochar on reducing Ni bioavailability in soil and plant plus improved the soil enzymatic activities, antioxidant defense system and nutritional quality of lettuce. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, n. June, p. 109594, 2019.

TURNER, A.; LEWIS, M. Lead and other heavy metals in soils impacted by exterior legacy paint in residential areas of south west England. **Science of the Total Environment**, v. 619–620, p. 1206–1213, 2018.

UNGARO, F.; MAIENZA, A.; UNGOLINI, F.; LANINI, G. M.; BARONTI, S.; CALZOLARI, C. Assessment of joint soil ecosystem services supply in urban green spaces: A case study in Northern Italy. **Urban Forestry & Urban Greening**, v. 67, p. 127455, 2022.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3050b.pdf>> Acesso em: 03 de Jun. de 2020a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, p. 168, 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>> Acesso em: 03 de Jun. de 2020b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>> Acesso em: 03 de Jun. de 2020c.

VAN BEIK, J.; KOSERA, V. S.; MARANHÃO, T. D.; CHAVES, E. S. Alkaline solubilization and ultrasound assisted extraction for Cr and Pb determination in leather by atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 9, p. 3284-3289, 2017.

WANG, B.; XIA, D.; YU, Y.; CHEN, H.; JIA, J. Source apportionment of soil-contamination in Baotou City (North China) based on a combined magnetic and geochemical approach. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 95–104, 2018.

WANG, F.; GUAN, Q.; TIAN, J.; LIN, J.; YANG, Y.; YANG, L.; PAN, N. Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor. **Catena**, v. 191, n. April 2019, p. 104573, 2020.

WANG, X.; BIRCH, G. F.; LIU, E. Traffic emission dominates the spatial variations of metal contamination and ecological-health risks in urban park soil. **Chemosphere**, V. 297, p. 134155, 2022.

WANG, X.; XIONG, J.; HE, Z. Activated dolomite phosphate rock fertilizers to reduce leaching of phosphorus and trace metals as compared to superphosphate. **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109872, 2020.

WANG, Y. L.; TSOU, M. C.; LIAO, H. T.; HSEU, Z. Y.; DANG, W.; HSI, H. C.; CHIEN, L. C. Influence of soil properties on the bioaccessibility of Cr and Ni in geologic serpentine and anthropogenically contaminated non-serpentine soils in Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 714, p. 136761, 2020.

WANG, Y.; LI, 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**, v. 149, p. 197–202, 2018a.

WANG, Z.; LI, T.; FU, Q.; LIU, D.; HOU, R.; LI, Q.; GUO, X. Regulation of Cu and Zn migration in soil by biochar during snowmelt. **Environmental Research**, v. 186, n. February, p. 109566, 2020.

WANG, Z.; WANG, Z.; LI, T.; WANG, C.; DANG, N.; WANG, R.; JIANG, Y.; WANG, H.; LI, H. N and P fertilization enhanced carbon decomposition function by shifting microbes towards an r-selected community in meadow grassland soils. **Ecological Indicators**, v. 132, p. 108306, 2021.

WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A. Effect of sample preparation procedure for the determination of As, Sb and Se in fruit juices by HG-ICP-OES, **Food Chem.**, v. 159, p. 414–419, 2014.

WEN, S.; ZHU, X. Speciation of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 181, n. December 2017, p. 265–270, 2018.

WILLIAMS, J. A.; ANTOINE, J. Evaluation of the elemental pollution status of Jamaican surface sediments using enrichment factor, geoaccumulation index, ecological risk and potential ecological risk index. **Marine Pollution Bulletin**, v. 157, n. October 2019, p. 111288, 2020.

WU, W.; WU, P.; YANG, F.; SUN, D. LING; ZHANG, D. X.; ZHOU, Y. K. Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 53–61, 2018.

WU, Y.; LI, X.; YU, .; WANG, T.; WANG, J.; LIU, T. Review of soil heavy metal pollution in China: Spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 181, p. 106261, 2022.

WU, Z.; CHEN, Y.; HAN, Y.; KE, T.; LIU, Y. Identifying the influencing factors controlling the spatial variation of heavy metals in suburban soil using spatial regression models. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137212, 2020.

XU, C.; CHEN, G.; XIONG, Z.; FAN, Y.; WANG, X.; LIU, Y. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 12–29, 2016.

XU, D.; GAO, B.; CHEN, S.; PENG, W.; ZHANG, M.; QU, X.; GAO, L.; LI, Y. Release risk assessment of trace metals in urban soils using in-situ DGT and DIFS model. **Science of the Total Environment**, v. 694, p. 133624, 2019.

YANG, P.; DROHAN, P. J.; YANG, M.; LI, H. Spatial variability of heavy metal ecological risk in urban soils from Linfen, China. **Catena**, v. 190, n. June 2019, p. 104554, 2020.

YANG, P. T.; WU, W. J.; HASHIMOTO, Y.; HUANG, J. H.; HUANG, S. T.; HSEU, Z. Y.; WANG, S. L. Evolution of As speciation with depth in a soil profile with a geothermal As origin. **Chemosphere**, v. 241, p. 124956, 2020.

YANG, S.; LIU, J.; BI, X.; NING, Y.; QIAO, S.; YU, Q.; ZHANG, J. Risks related to heavy metal pollution in urban construction dust fall of fast-developing Chinese cities.

Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 197, n. April, p. 110628, 2020.

YANG, Y.; YANG, X.; HE, M.; CHRISTAKOS, G. Beyond mere pollution source identification: Determination of land covers emitting soil heavy metals by combining PCA/APCS, GeoDetector and GIS analysis. **Catena**, v. 185, n. September 2019, p. 104297, 2020.

YU, H.; LI, C.; TIAN, Y.; JIANG, X. Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 152, n. October 2019, p. 104312, 2020.

YU, K.; ZHAO, Y.; HE, Y.; HE, D. Response surface methodology for optimizing LIBS testing parameters: A case to conduct the elemental contents analysis in soil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 195, n. October, p. 103891, 2019.

ZAMAN, B. T.; BAKARAKI TURAN, N.; BAKIRDERE, E. G.; TOPAL, S.; SAĞSÖZ, O.; BAKIRDERE, S. Determination of trace manganese in soil samples by using eco-friendly switchable solvent based liquid phase microextraction-3 holes cut slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 157, n. April, p. 104981, 2020.

ZHANG, D.; CHENG, X.; SUN, D.; DING, S.; CAI, P.; YUAN, L.; TIAN, Y.; TU, W.; HU, Q.N. AdditiveChem: A comprehensive bioinformatics knowledge-base for food additive chemicals. **Food Chemistry**, v. 308, p. 125519, 2020b.

ZHANG, J.; YANG, R.; LI, Y. C.; PENG, Y.; WEN, X.; NI, X. Distribution, accumulation, and potential risks of heavy metals in soil and tea leaves from geologically different plantations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 195, n. October 2019, p. 110475, 2020.

ZHANG, Y.; DAI, Y.; HOU, H.; LI, X.; DONG, H.; WANG, W.; ZHANG, H. Ultrasound-assisted preparation of octenyl succinic anhydride modified starch and its influence mechanism on the quality, **Food Chem. X**. v. 5, p. 100077, 2020a.

ZHANG, Y.; GUO, Z.; PENG, C.; DENG, H.; XIAO, X. A questionnaire based probabilistic risk assessment (PRA) of heavy metals in urban and suburban soils under different land uses and receptor populations. **Science of The Total Environment**, v. 793, p.148525, 2021.

ZHANG, Y.; MAO, X.; LIU, J.; WANG, M.; QIAN, Y.; GAO, C.; QI, Y. Direct determination of cadmium in foods by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using a tungsten coil trap, **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.**, v. 118, p. 119–126, 2016.

ZHOU, Y.; SHERPA, S.; MCBRIDE, M. B. Pb and Cd chemisorption by acid mineral soils with variable Mn and organic matter contents. **Geoderma**, v. 368, n. February, p. 114274, 2020.

ZHUO, H.; WANG, X.; LIU, H.; FU, S.; SONG, H.; REN, L. Source analysis and risk assessment of heavy metals in development zones: a case study in Rizhao, China. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 1, p. 135–146, 2020.