

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDO DUCATE BUENO

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Al, Cd, Co, Cr,  
Cu, Pb E Zn EM SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ DE PONTA GROSSA, PARANÁ

PONTA GROSSA – PR  
2024

FERNANDO DUCATE BUENO

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Al, Cd, Co, Cr,  
Cu, Pb E Zn EM SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ DE PONTA GROSSA, PARANÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos  
Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Stets

PONTA GROSSA – PR  
2024

B928 Bueno, Fernando Ducate  
Avaliação de metodologia de extração sequencial de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn em solo do Rio Cará-Cará de Ponta Grossa, Paraná / Fernando Ducate Bueno. Ponta Grossa, 2024.  
91 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.  
Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Stets.

1. Solo. 2. Extração sequencial. 3. Espécies metálicas. I. Anjos, Vanessa Egéa dos. II. Stets, Sandra. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

## TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDO DUCATE BUENO

**“Avaliação de metodologia de extração sequencial de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn em solo do Rio Cará-Cará de Ponta Grossa, Paraná”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Orientadora

Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos  
UEPG/PR



Profa. Dra. Sueli Pércio Quináia  
UNICENTRO/PR



Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler  
UTFPR/PR

**Ponta Grossa, 06 de maio de 2024**

**Dedico esta dissertação ao meu pai  
Olívio Ducate Bueno (*In Memoriam*) o  
qual infelizmente acabou falecendo  
durante o desenvolvimento deste  
trabalho, mas sempre foi exemplo de  
dedicação, integridade e bom coração.**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida e saúde.

Aos meus pais (Olívio Ducate Bueno (*In Memoriam*) e Vanicleia Portes Bueno) em especial a minha mãe pelo apoio emocional para conclusão desta etapa após o falecimento de meu pai.

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Departamento de Química – Programa de Pós-Graduação em Química, pela infraestrutura disponibilizada.

Agradeço aos meus professores pelos ensinamentos transmitidos.

Agradeço ao SENAI de Ponta Grossa e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com a colaboração do Prof. Eduardo Sidinei Chaves, pela parceria na realização de algumas análises.

Agradeço a todos amigos do Laboratório de Especificação Química e Química Ambiental – LEQQA da Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial a Karine e a Bruna pela ajuda no desenvolvimento de algumas etapas do trabalho.

Agradeço aos meus amigos desde a graduação Renato, Adolar e Emerson pelo apoio, onde muitas vezes me receberam em suas casas para que eu pudesse cursar as disciplinas e realizar os experimentos, devido morar em outra cidade.

Agradeço a minha coorientadora e amiga Sandra, por todo apoio, ensinamentos e contribuições para a realização deste trabalho.

Agradeço também de modo muito especial a minha orientadora e amiga Vanessa, por toda dedicação, ensinamentos, apoio, paciência e compreensão, bem como por ter aceito me orientar mesmo com minha pouca disponibilidade de horários devido a necessidade de trabalhar, tudo isso foi fundamental para o desenvolvimento desta dissertação.

Por fim agradeço todos meus amigos que sempre estiveram presentes, principalmente a Denise que foi quase uma mãe para mim, por dividir os bons e maus momentos no decorrer dessa jornada.

## RESUMO

A extração sequencial vem sendo muito utilizada em estudos de avaliação da mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade de metais. Dessa forma este trabalho teve como objetivo avaliar a extração de alumínio, cromo, cobalto, cobre, cádmio, chumbo e zinco, através de quatro metodologias de extração sequencial distintas, utilizando o solo de Ponta Grossa - PR o qual de acordo com as características físico-químicas é classificado como latossolo vermelho distrófico. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram grande relevância nas variáveis dentre as metodologias como a influência do volume, temperatura e tempo de extração, bem como o reagente extrator. A avaliação das diversas etapas da extração sequencial, com a finalidade de estimar o comportamento, visando a fração biodisponível das espécies metálicas mencionadas, também foi possível, uma vez que foi observado altos valores pseudo totais de cromo no solo analisado, esses acima dos valores permitidos pela legislação, no entanto encontrado de forma pouco móvel – ligado a parte mineralógica do solo, o que também foi observado para cádmio e zinco, apontando que as legislações ambientais não devem considerar a concentração total ao avaliar os potenciais efeitos tóxicos das espécies metálicas. Contudo, uma pequena fração de cádmio e zinco demonstra estar em forma lábil, sendo um indicativo da fonte desses elementos ser as atividades antrópicas, onde as alterações das condições como pH e força iônica podem mobilizá-los para solução intersticial e disponibilizá-los.

Palavras-chave: solo, extração sequencial; espécies metálicas.

## **ABSTRACT**

Sequential extraction is a widely used method for evaluating mobility, bioavailability, and metal toxicity. Thus, this work aimed to evaluate the extraction of aluminum, chromium, cobalt, copper, cadmium, lead, and zinc through four different sequential extraction methodologies using the soil from Ponta Grossa - PR, which, according to its physical-chemical characteristics, are classified as a dystrophic red latosol. The results obtained in this work demonstrated great relevance in the variables among the methodologies, such as the influence of volume, temperature, extraction time, and the extraction reagent. The evaluation of the several stages of sequential extraction aimed to estimate the behavior, aiming at the bioavailable fraction of the mentioned metallic species, was also possible since high pseudo-total values of chromium were observed in the analyzed soil, exceeding the permitted values by legislation, however, in a less mobile form connected to the mineralogical part of the soil was also observed for cadmium and zinc, pointing out that environmental legislation should not consider only the total concentration when evaluating the potentially toxic effects of metallic species. Nevertheless, a small fraction of cadmium and zinc seems to be in a labile form, indicating their source as anthropogenic activities. Changes in conditions such as pH and ionic strength can mobilize them into the interstitial solution and make them available.

Keywords: soil, sequential extraction, metallic species.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ponto de coleta de amostra de solo em Ponta Grossa - PR próximo a nascente do rio Cará-Cará. As coordenadas geográficas são (-25.10942877097549, -50.09349238773682).....	36
<b>Figura 2.</b> Ilustração da técnica de coleta de solo em zigue-zague. ....	37
<b>Figura 3.</b> Fluxograma descrevendo procedimento utilizado nas etapas da extração residual e nas extrações totais de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn (U.S.EPA 3050b).....	39
<b>Figura 4.</b> Curvas analíticas empregadas na calibração do ICP-MS utilizado na determinação de espécies metálicas em amostras de solo. (A) Curvas para o Zn <sup>66</sup> em preto e Cr <sup>50</sup> em marrom. (B) Curvas para o Cu <sup>63</sup> em azul, Cd <sup>111</sup> em laranja e Al <sup>27</sup> em cinza. (C) Curvas para o Pb <sup>208</sup> em verde e Co <sup>59</sup> em vermelho.....	46
<b>Figura 5.</b> Concentrações de metais extraíveis pelo método USEPA 3050 e determinação por ICP-MS para amostra de solo do Rio Cará-Cará. As concentrações estão apresentadas em $\mu\text{g g}^{-1}$ para os metais, com exceção do Al que a concentração está apresentada na forma de $\text{mg g}^{-1}$ . ....	49
<b>Figura 6.</b> Teores extraídos em cada procedimento e fração de solo.....	52
<b>Figura 7.</b> Concentrações de metais extraíveis pelo método USEPA 3050 (TR) e comparação com as frações extraídas pelos métodos Tessier (T), Keller (K), Salomons e Forstner (SF) e adaptação BCR (ABCR).....	54
<b>Figura 8.</b> Distribuição de Al nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	58
<b>Figura 9.</b> Distribuição de Cd nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	59
<b>Figura 10.</b> Distribuição de Co nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	60
<b>Figura 11.</b> Distribuição de Cr nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	61
<b>Figura 12.</b> Distribuição de Cu nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	62

<b>Figura 13.</b> Distribuição de Pb nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	63
<b>Figura 14.</b> Distribuição de Zn nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial. ....	64
<b>Figura 15.</b> (A) Scores e (B) loadings para PC1 vs PC2 para o modelo construído sem a utilização de pré-processamento de dados e 02 componentes principais.....	77
<b>Figura 16.</b> Modelo de análise de componentes principais construído utilizando a matriz de dados transposta, autoescalamamento dos dados e 03 componentes principais. (A) scores PC1 vs PC2; (B) loadings PC1 vs PC2; (C) scores PC2 vs PC3; (D) loadings PC2 vs PC3.....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros Instrumentais do DRX.....	34
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros instrumentais empregados nas determinações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn por ICP-MS.....	35
<b>Tabela 3.</b> Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Tessier (MT). ....	40
<b>Tabela 4.</b> Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Keller (MK).....	40
<b>Tabela 5.</b> Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Salomons e Forstner (MSF).....	41
<b>Tabela 6.</b> Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito na adaptação BCR para solos tropicais (MABCR).....	41
<b>Tabela 7.</b> Dados granulométricos da caracterização do solo coletado em Ponta Grossa – PR.....	43
<b>Tabela 8.</b> Dados dos ensaios da caracterização do solo coletado em Ponta Grossa – PR. ....	44
<b>Tabela 9.</b> Dados da Difratometria de Raio X (DRX) obtida para amostra de solo do Cará-Cará.....	45
<b>Tabela 10.</b> Valores de limite de detecção e quantificação determinados por ICP-MS. ....	48
<b>Tabela 11.</b> Resultados obtidos dos teores pseudo totais (MTR) com a extração de espécies metálicas empregando método USEPA 3050b e determinação por ICP-MS. ....	49
<b>Tabela 12.</b> Concentração dos metais determinados em diferentes tipos de metodologia de extração sequencial. Concentrações em cada fração na forma de $\mu\text{g g}^{-1}$ ). ....	53
<b>Tabela 13.</b> Comparação entre os teores pseudo totais (MTR) dos metais determinados por digestão ácida e o balanço de massa calculada com as frações obtidas nos métodos de extração sequencial.....	57

<b>Tabela 14.</b> Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para os metais correspondente as frações lábeis (solúveis e trocáveis).....	66
<b>Tabela 15.</b> Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a carbonatos no solo. ....	66
<b>Tabela 16.</b> Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a óxidos de Fe e Mn no solo.....	71
<b>Tabela 17.</b> Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a matéria orgânica. ....	74
<b>Tabela 18.</b> Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração residual.....	74

## LISTA DE SIGLAS

<b>IQS</b>	Índice de qualidade do solo
<b>PTEs</b>	Potentially toxic elements / Elementos potencialmente tóxicos
<b>HPAs</b>	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
<b>CTC</b>	Capacidade de troca catiônica
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>USEPA</b>	United States Environmental Protection Agency / Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>PCA</b>	Principal components analysis / Análise de componentes principais
<b>SD-PCA</b>	Spatial distributions – Principal components analysis / Distribuição espacial – Análise de componentes principais
<b>DRX</b>	Difratometria de raios x
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Espectrômetro de massa por plasma indutivamente acoplado
<b>FAAS</b>	Flama Atomic Absorption Spectrometry / Espectrometro de absorção atômica com chama
<b>V%</b>	Saturação por bases
<b>MT</b>	Metodologia de Tessier
<b>MK</b>	Metodologia de Keller
<b>MSF</b>	Metodologia de Salomons e Forstner
<b>MABCR</b>	Metodologia adaptação Community Bureau of Reference
<b>LOD</b>	Limit of detection / Limite de detecção
<b>LOQ</b>	Limit of quantification / Limite de quantificação
<b>VP</b>	Valor de prevenção

<b>FR</b>	Fração residual
<b>BM</b>	Balanço de massa
<b>MTR</b>	Metal total recuperável
<b>CP</b>	Componentes principais

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 SOLO .....	17
3.2 IMPORTÂNCIA E QUALIDADE DO SOLO .....	18
3.3 ESPÉCIES METÁLICAS E ESPECIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS.....	23
3.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	30
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	33
4.1 EQUIPAMENTOS .....	33
4.2 LOCAL DE COLETA E AMOSTRAGEM DE SOLO .....	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ.....	37
4.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb E Zn EM SOLO .....	39
4.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE SOLO .....	43
5.2 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS POR ICP-MS .....	45
5.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS RECUPERÁVEL DE METAIS (MTR) PELO MÉTODO USEPA 3050B.....	48
5.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NA AMOSTRA DE SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ ...	50
5.5 FRACIONAMENTO DOS METAIS NA AMOSTRA DE SOLO DO RIO CARÁ- CARÁ .....	58
5.6 METAIS NA FRAÇÃO LÁBIL .....	65
5.7 METAIS LIGADOS A CARBONATOS NO SOLO .....	68
5.8 METAIS LIGADOS A ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS NO SOLO .....	69

5.9 METAIS LIGADOS À MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO.....	72
5.10 METAIS NA FRAÇÃO RESIDUAL .....	75
5.11 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	76
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural não renovável e que interage com a atmosfera, hidrosfera e biosfera. É um compartimento ambiental de elevada importância, pois está intimamente ligado na disponibilização de nutrientes essenciais para a biota e plantas, age na dinâmica da água no ambiente, regula a emissão de gases na atmosfera, responsável pela produtividade biológica e produção agrícola de alimentos. Dessa forma, a qualidade ambiental do solo é essencial para o planeta, devido aos impactos nos ecossistemas, especialmente com relação a agricultura e produção de alimentos. Devido à falta de uma gestão responsável, estilo de vida moderno, crescimento desorganizado das cidades, o descarte incorreto de resíduos sólidos a qualidade do solo vem sendo comprometida. Dentre os possíveis contaminantes encontram-se as espécies metálicas, que podem ser nutrientes essenciais ou agentes tóxicos dependendo da sua concentração e forma química. O solo possui elevada capacidade de retenção dessas espécies químicas. Porém, dependendo da qualidade ambiental e das características, os solos podem promover a lixiviação de metais, penetração na cadeia alimentar dos organismos vivos e comprometer a qualidade da água de uma determinada região.

Os íons metálicos estão presentes no solo devido a origens naturais ou por ação antrópica, tais como o uso de fertilizantes, pesticidas, corretivos agrícolas, lodos de esgoto e descarte de resíduos industriais, entre outros. Assim, as concentrações de espécies metálicas nesse compartimento vêm aumentando e promovendo a entrada de contaminantes na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola, efeitos fitotóxicos, alteração da atividade microbiana, etc. Contudo, todos os efeitos das espécies metálicas presente no solo dependem das suas formas e espécies (especiação química) a qual pode ser definida como a distribuição das diferentes formas e espécies de um dado elemento em uma matriz específica. É importante, conhecer quais os fatores influenciam na especiação, no comportamento, e efeitos das espécies metálicas no solo.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar espécies metálicas, tais como Al, Cr, Co, Cu, Cd, Pb e Zn em solo da região de Ponta Grossa. Para tal, avaliou-se os diferentes métodos de extração sequencial para estimar o comportamento dessas espécies no solo, visando a fração biodisponível.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implantação de procedimentos de amostragem de solo;
- Realizar ensaios de caracterização físico-química do solo;
- Aplicar e comparar diferentes métodos de extração sequencial de espécies metálicas na amostra de solo;
- Avaliar o comportamento das espécies metálicas no solo do rio Cará-Cará em Ponta Grossa;
- Avaliar os resultados obtidos usando ferramentas estatísticas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 SOLO

O solo é um compartimento ambiental vivo, dinâmico constituído por partes sólidas, líquidas e gasosas. Apresenta estrutura porosa, não rígida, tridimensional, exhibe complexidade em sua forma, tanto em tamanho como nas estruturas mineralógicas e materiais orgânicos. É constituído na forma de camadas ou também chamado de horizontes, os quais são compostos de minerais e materiais orgânicos, de variadas espessuras, definidas a partir do próprio processo de formação do solo e pelo perfil de intemperismo. Assim é formado por ações de processos físicos, químicos e biológicos que determinam as suas características devido aos diferentes estágios de decomposição de matéria orgânica, organismos vivos, fragmentação de partículas de diferentes rochas, presença de água e substâncias químicas dissolvidas (Silva; Chaves; Lima, 2009).

Os solos são classificados por tipos ou classes e cada classe ou tipo apresenta características que são expressas horizontes. Portanto, as propriedades físicas, químicas e mineralógicas variam para cada tipo de solo. Sendo que essa matriz é composta por três fases e dependendo da sua composição e estrutura é responsável pela capacidade nutritiva, de filtração, retenção e lixiviação do solo. A primeira é a fase sólida constituída pelo material de origem mineralógica e pela matéria orgânica, originária da decomposição de animais e vegetais. A segunda corresponde a fase líquida, composta por água e seus componentes dissolvidos, tais como elementos químicos orgânicos ou inorgânicos. A terceira fase é a gasosa e apresenta uma composição variável, pois depende da produção e consumo dos gases, tais como  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , pelas raízes das plantas e animais presentes nessa matriz. Assim, em um solo ideal teríamos essas fases distribuídas em 50% da primeira fase, 25% de água do solo e 25% de fase gasosa, respectivamente (Silva; Chaves; Lima, 2009).

Dentre as propriedades químicas dos solos estão o pH, teor de nutrientes, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica e matéria orgânica que influenciam nas funções e comportamento do solo. Além das propriedades químicas, a matéria orgânica, que compreende todos os compostos orgânicos, com exceção dos materiais não decompostos e os organismos vivos estes atrelados a biomassa, tem papel

fundamental em manter a vida no solo, pois ajuda no seu aquecimento, suprimento de nutrientes, troca de gases, estabiliza a estrutura e aumenta sua permeabilidade (Silva; Chaves; Lima, 2009).

Outro fator importante dos solos refere-se ao tipo, tamanho e carga das partículas do solo. As partículas de solo são expressas em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e apresentam uma elevada área superficial específica, que influenciam na porcentagem e composição das fases do solo, em função do tamanho, da presença de material orgânico e do tipo dos minerais em sua composição. De modo geral, as partículas de solo apresentam carga elétrica (positiva e negativa) quando inseridas em um meio líquido polar. As cargas negativas existentes podem ser classificadas em duas formas: (i) cargas permanentes e; (ii) cargas dependentes do pH. As cargas permanentes, não aumentam ou diminuem com pH e ocorrem principalmente nas partículas de argila. Já quando se trata das cargas negativas dependentes de pH, são as que ocorrem em solo que possuem na sua composição as argilas e óxidos de Fe e Al. Por fim, temos a origem das cargas positivas do solo, que geralmente ocorrem em menor quantidade que as cargas negativas e são dependentes do pH do meio. As cargas nas partículas do solo são responsáveis pelas reações de interação com inúmeras espécies químicas, como os nutrientes, contaminantes etc. As propriedades de interação das espécies na superfície e troca de íons do solo derivam necessariamente da interação entre a fase líquida e a fase sólida do solo (Silva; Chaves; Lima, 2009).

Todos os benefícios aportados pelo solo à sociedade são essenciais para a vida e para a qualidade de vida.

### 3.2 IMPORTÂNCIA E QUALIDADE DO SOLO

O solo é considerado um recurso natural, o qual possui extrema importância, pois nele se dá a sustentação de todo o habitat vegetal e animal. Também influenciado por fatores em sua formação como relevo, clima e organismos, garante a sustentação da vegetação. Com isso apresenta uma fundamental importância para a vida, dentre tantas a capacidade de promover a produção de alimentos, proteção ambiental onde é o meio para o crescimento da vegetação, promoção e ciclagem de nutrientes e regulação da água que se desloca para os lençóis freáticos (Silva *et al.*, 2020).

No entanto, comumente o solo é visto como um recurso natural não renovável, por conta de sua regeneração extremamente lenta, e por estar em constante ameaça pela sociedade moderna. Alguns dos fatores degradantes do solo são a erosão hídrica, erosão eólica, desmatamento, salinização, descarte incorreto de lixo, atividades humanas (Carlson *et al.*, 2012). Atividades que acabam inserindo substâncias químicas, como metais traços, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos, trazem a degradação generalizada do solo. De acordo com relatório da FAO (Food and Agriculture Organization) a erosão do solo é a maior ameaça, estima-se que até 2050, a erosão do solo pode levar a uma perda de 10% na produção agrícola e remover 75 bilhões de toneladas de solo. Outra causa do problema está no uso excessivo ou inadequado de agroquímicos. A produção global anual de produtos químicos industriais dobrou desde o início do século 21, para aproximadamente 2,3 bilhões de toneladas, e deve aumentar em 85% até o final da década (FAO, 2021). Outra situação relacionada com a degradação do solo está na ameaça na realização de alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (ODS), pois para que esses objetivos sejam cumpridos dependem da saúde do solo. Para ajudar a lidar com esta situação, a ONU declarou para o ODS relacionado a Agricultura e Alimentação, o período 2015-2024 como Década Internacional dos Solos, a fim de colocar a população a par da importância da proteção do solo, o que ocasionou uma crescente tendência do debate público e literatura científica sobre o solo (Hou *et al.*, 2020).

De acordo com Milhome *et al.*, 2018, um grande problema de contaminação do solo está relacionado aos lixões, pois esses podem fornecer diversos tipos de contaminantes, inclusive espécies metálicas. Em seu trabalho, observou dentre outras a presença de Cr, Cu e Pb no solo do entorno do lixão de Iguatu-PR, sendo que estes apresentaram pouca interação com a matéria orgânica, podendo então ter maior mobilidade no solo e alcançar lençóis freáticos. Em seus resultados as concentrações dos metais Cu e Pb na área de lixão estudada, encontraram-se acima dos limites permitidos na resolução CONAMA 420/2009.

Outra questão importante com relação a contaminação do solo está na utilização dessas terras na agricultura. Sousa, *et al.*, 2021 aborda em seu trabalho a questão do cultivo de alimentos em áreas próximas de complexos industriais e ao redor de áreas mineração, já que nessas apresentam elevadas concentrações de

metais potencialmente tóxicos. O risco se dá por conta da facilidade na dispersão desses metais no meio ambiente, e especialmente na agricultura que é uma porta para adentrarem à cadeia alimentar. Isso pode causar efeitos adversos na saúde da população, danos ecológicos, além de implicar em bioacumulação.

O solo é um componente crucial na produção agrícola, e essencial na proteção do meio ambiente, como na mitigação das mudanças climáticas e serviços ecossistêmicos (Bahram *et al.*, 2018). A contribuição do solo na mitigação das mudanças climáticas se dá principalmente por meio da oxidação do carbono, seja através de microrganismos ou raízes e animais maiores presentes nele (Schwarzer, 2019) (Pulrolnik, 2009).

Um dos maiores desafios enfrentados pela humanidade atualmente, é a produção de alimentos e o solo e a sua qualidade estão diretamente relacionadas. Com o aumento em grande escala da população mundial ano após ano, acarretou numa grande expansão da agricultura, com o fim de atender a demanda global por alimentos e bioenergia. Para suprir toda essa necessidade, cada vez mais vem sendo realizado desmatamentos e o uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes, onde todos acabam interferindo na composição do solo e conseqüentemente em tudo relacionado a ele. A respeito disso, um fator considerado como chave para mitigar as mudanças climáticas é quantificar e monitorar os impactos agrônômicos e ambientais dos diferentes sistemas agrícolas, dessa forma podendo alcançar a segurança alimentar e energética, de tal maneira a garantir a conservação da biodiversidade do planeta (Da Luz *et al.*, 2019).

O solo desempenha um papel essencial na qualidade de vida e apresenta um aspecto multifuncional tornando os sistemas tradicionais de avaliação da qualidade do solo não apropriado, pois têm tendência a se concentrar na fertilidade do solo e produção agrícola (Hou *et al.*, 2020).

A qualidade do solo não se limita ao grau de contaminação do solo, mas é comumente definido de forma muito mais ampla como "a capacidade de um solo funcionar dentro de limites do ecossistema e do uso da terra para sustentar a produtividade biológica, manter a qualidade ambiental e promover a saúde vegetal e animal" (Buneman *et al.*, 2018). A qualidade do solo leva em consideração várias propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, individualmente ou em conjunto para determinar se o funcionamento do solo sob diferentes usos da terra e práticas de

manejo está se sustentando ou degradando, além de toda a influência ambiental (Raiesi, 2017).

A qualidade do solo pode ser avaliada por meio de indicadores físicos, químicos e biológicos apropriados da matriz. A complexidade associada à avaliação de qualidade de solo levou ao desenvolvimento de testes de várias abordagens (frameworks, modelos e sistemas) para criar índices de qualidade de solo abrangentes (Buneman *et al.*, 2018). Os índices de Qualidade do Solo (IQS) sintetizam os atributos do solo em um formato que melhora a compreensão dos processos e promove gestão apropriada. Utilizam de propriedades mensuráveis (quantitativas ou qualitativas) do solo ou da planta acerca de um processo ou atividade e que permitem caracterizar, avaliar e acompanhar as alterações ocorridas num dado ecossistema, dessa forma se baseiam em propriedades químicas, físicas e biológicas (De Araújo *et al.*, 2012).

Pode-se citar como exemplo uma das mais recentes aliadas na avaliação da qualidade do solo que é a tecnologia EMBRAPA de Bioanálise de Solo (BioAS). A BioAS tem como base a análise da atividade das enzimas arilsulfatase e  $\beta$ -glicosidase, associadas aos ciclos do enxofre e do carbono, respectivamente. Por estarem relacionadas ao potencial produtivo e à sustentabilidade do uso do solo, elas funcionam como bioindicadores, permitindo avaliar a saúde dos solos. Essa tecnologia envolve os Índices de Qualidade de Solo (IQS), calculados com base nas propriedades químicas e biológicas. A partir deste índice cria-se a possibilidade de avaliar a capacidade do solo em suprir, armazenar e reciclar água, nutrientes e energia. Tem como maior vantagem as enzimas serem mais sensíveis que indicadores químicos e físicos, podendo assim antecipar alterações na saúde do solo, em função de seu uso e manejo (Mendes *et al.*, 2021).

Outro exemplo das diversas ferramentas, uma que se destaca na literatura é a ferramenta Soil Management Assessment Framework (SMAF), devido ser sensível e dinâmica para a avaliação das mudanças induzidas no solo por diferentes usos e gerenciamento. De início foi desenvolvido e aplicado em solos americanos, no entanto a ferramenta se expandiu e foi adaptada e introduzida no Brasil, a qual também se obteve bons resultados na avaliação da qualidade do solo (Da Luz *et al.*, 2019).

Adaptações específicas desses IQS são as abordagens mais comumente usadas hoje para avaliar impactos das práticas agrícolas, sistemas de cultivo, mudança no uso da terra e degradação da terra (Juhos *et al.*, 2019).

Portanto, um importante componente da avaliação da qualidade do solo é a identificação de um conjunto de atributos de solo sensíveis que refletem a capacidade e função de um solo que podem ser usados como indicadores da qualidade (Buneman *et al.*, 2018). As avaliações e estudos dos impactos causados no solo, nos levam a diversas fontes para esses problemas, tendo como um dos principais, os contaminantes de origem antrópica.

Os elementos conhecidos como potencialmente tóxicos “potentially toxic” (PTEs) podem ter ocorrência natural em solos ou pode ser depositada em solos via atividades antrópicas; subsequentemente podem entrar na cadeia alimentar, colocando, assim, risco à saúde humana devido à exposição, mesmo se estiverem presentes em baixas concentrações. Por exemplo, a exposição de PTEs, em particular de Cd, As, Pb e Cr, pode causar uma série de efeitos crônicos: como danificar os sistemas nervoso e imunológico, e outros efeitos prejudiciais à saúde; desde câncer de pulmão, rim e fígado, disfunção e fraturas ósseas (Shaheen *et al.*, 2020).

Níveis elevados de contaminantes no solo, podem resultar de uma ampla variedade de atividades antrópicas, variando tanto da agricultura, mineração, queima de combustível fóssil, deposição atmosférica, aporte de resíduos etc. (Zhang *et al.*, 2020). Podemos encontrar diversos contaminantes no solo, os quais podem incluir espécies metálicas como: cádmio, cobre, chumbo, mercúrio e zinco, além de outros como os poluentes orgânicos, como pesticidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Como um contaminante emergente, os microplásticos no ambiente do solo também tem chamado a atenção nos últimos anos (Bradney *et al.*, 2019).

Devido a característica trifásica do solo (constituído essencialmente por matéria mineral e orgânica (fração sólida), água (fração líquida) e ar (fração gasosa)), os contaminantes podem ser transferidos por diversos meios, como pela volatilização do solo para o ar, a deposição do ar para o solo, a dissolução do solo para a água etc. Dessa forma, até mesmo em áreas com baixa atividade industrial, por exemplo, pode ter contaminantes por conta dessa certa facilidade de transporte. Por exemplo, um estudo em uma área no subúrbio da Ásia Central mostrou que Pb, Zn e Cu podem ser acumulados em altos níveis no solo por causa do tráfego rodoviário (Hou *et al.*, 2020).

Os solos costumam reagir lentamente às mudanças no uso e gestão da terra, por esse motivo, pode ser mais difícil de detectar mudanças na qualidade do solo



antes de ocorrerem danos irreversíveis do que para a qualidade da água e do ar (Buneman *et al.*, 2018).

Como visto, espécies metálicas tem uma grande presença nesse tipo de matriz e podem desempenhar um grande risco ao se tratar de contaminação do solo.

### 3.3 ESPÉCIES METÁLICAS E ESPECIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS

As espécies metálicas pertencem a uma classe de substâncias que apresentam características como ampla aplicabilidade, não podendo ser degradado de forma química ou biológica, assim sendo persistentes ao ambiente, e dependendo da concentração e forma química pode apresentar toxicidade (Cordovil *et al.*, 2014).

Algumas espécies metálicas são elementos essenciais dentro de uma faixa de concentração, pois são necessários para muitas das funções vitais do organismo humano. A ausência desses elementos essenciais pode acarretar em diversas doenças como anemia quando se tem deficiência de Fe, má formação óssea por falta de Ca, e a falta de Cr pode prejudicar na redução de açúcar no sangue, aumentando os riscos de diabetes. Porém, quando apresentados em altas concentrações pode se tornar tóxicos, trazendo vários prejuízos a saúde e ao ambiente. Como o caso do Mn que é indicado para manter nosso corpo em funcionamento, por outro lado o excesso no consumo pode provocar efeitos adversos no sistema nervoso, respiratório e outros. Isso também acontece com outras espécies metálicas como Co, Ni, Cr e Zn.

Entretanto, algumas espécies metálicas possuem efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações, tais como Cd, Hg, Al, Ti, Sn, As, Pb e W (De Souza, 2016; Cordovil *et al.*, 2014). Os efeitos tóxicos que podem ocorrer são muito graves, no caso do Hg, este é o mais volátil dos metais e seu vapor é altamente tóxico, difunde-se dos pulmões para a corrente sanguínea e depois atravessa a barreira sangue-cérebro, resultando em dano ao sistema nervoso central, manifestando-se na forma de dificuldade de coordenação, visão, tato etc.

No solo, os elementos metálicos encontram-se na faixa de concentração de micrograma a miligrama por grama e estão presentes em diferentes formas e espécies, estas estão diretamente ligadas ao que diz respeito no comportamento e toxicidade desses elementos metálicos, podendo um mesmo elemento podendo apresentar características essenciais para o organismo humano e tóxicas,

dependendo da forma e espécie em que esse se encontrar. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), especiação química consiste no conhecimento da distribuição de um elemento entre formas e espécies químicas definidas em um sistema. As formas e espécies dos metais presentes no solo podem influenciar nos efeitos nutricionais e nos efeitos tóxicos.

A presença de espécies metálicas no solo depende das características das espécies químicas e da própria matriz e dos seus horizontes. Íons metálicos podem estar associado as partículas coloidais e sólidas ou ainda na água intersticial, também chamada dissolução do solo. Assim, as espécies podem estar associadas as partículas sólidas através de diversos processos de interação como adsorção, absorção, complexação, troca iônica na fase inorgânica ou orgânica. Na fase de solução do solo, os metais podem estar na forma de íons, formando complexos com materiais orgânicos ou minerais em solução ou precipitados (Martins *et al*, 2011).

Para exemplificar a importância da especiação química pode-se utilizar o caso do cromo, o qual é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, pode ocorrer em cada um dos estados de oxidação de -2 a +6, mas somente os estados 0, +2, +3 e +6 são comuns. Compostos de Cr com estado de oxidação abaixo de +3 são reduzidos e os maiores de +3 são oxidados, ocorre principalmente como Cr (III) ou Cr (VI). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o Cr (VI) atua como agente carcinogênico e genotóxico, o Cr (III) é considerado um nutriente essencial para o metabolismo de carboidratos e lipídios nos humanos (Sassulini; Arruda, 2006) (Daudt; Canto, 1995).

Na matriz solo, a presença de diferentes tipos de material coloidal e particulado, pH, matéria orgânica, potencial redox, presença de óxidos etc. influenciam no comportamento das espécies metálicas, através de processos como oxidação e redução. A matéria orgânica é um dos principais complexantes orgânicos naturais, apresenta vários grupos funcionais em sua estrutura que a proporciona elevada ação quelante, interferindo na disponibilidade dessas espécies nos diversos compartimentos ambientais (Cordovil *et al.*, 2014). Com relação ao solo a matéria orgânica desempenha funções químicas as quais são associadas à capacidade de trocas catiônicas (CTC), ao pH do solo, à capacidade de tamponamento do solo e à complexação de cátions inorgânicos. Esta interage com macro e micronutrientes, com

metais potencialmente tóxicos, pesticidas, minerais de argila e óxidos, sendo responsável pelo “status químico” do compartimento solo. Também desempenha um papel importante na fertilidade e produtividade dos solos, principalmente nas zonas tropicais, onde os solos são mais intemperizados e pobres de matéria orgânica (Feller; Beare; 1997).

De modo em geral, o conhecimento das concentrações totais de espécies metálicas no solo vem sendo utilizado na avaliação da sua qualidade ambiental. Contudo, sabe-se que a disponibilidade biológica das espécies metálicas depende da sua especiação química.

Em geral, as resoluções e leis ambientais levam em consideração para estabelecer limites de concentração as concentrações totais dos íons metálicos. No entanto, o conteúdo total de metal do solo por si só não é uma boa medida de biodisponibilidade, e não é uma ferramenta muito útil para determinar os riscos potenciais associados com contaminação do solo.

No Brasil, a legislação para solo é estabelecida pela Resolução CONAMA nº 420 de 28/12/2009, esta dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. No entanto, no que se trata de Valores Orientadores de Referência de Qualidade, também utiliza valores de concentração total das espécies metálicas, o que acaba não trazendo os verdadeiros riscos de contaminação.

A importância da especiação em matrizes sólidas também deve estar incorporada no desenvolvimento de estratégias de remediação adequadas para solos contaminados, tais como nas tecnologias de oxidação química (Da Silva, 2020).

A mobilidade, biodisponibilidade e a toxicidade de um elemento no solo dependem fortemente da forma e das ligações que ocorre. É importante avaliar a solução do solo (água intersticial) em termos da sua concentração e da natureza de sua associação com outras espécies iônicas solúveis e a capacidade do solo de mobilizar o elemento da fase sólida para a solução do solo (Krishnamurti; Naidu, 2002).

No trabalho publicado em 2004 por Filgueiras e colaboradores, estudou a distribuição, mobilidade e comportamento de alguns metais como Cu e Pb, e através

desses dados foi possível verificar que mesmo estando presente em concentrações altas, indicando contaminação, os metais se encontravam majoritariamente na forma de baixa mobilidade e biodisponibilidade, o que leva seu comportamento ser de baixo risco a saúde.

Uma das formas de se avaliar as formas que as espécies metálicas se encontram no solo é o uso de estratégias de fracionamento químico. Assim, de forma em geral, é possível dividir em quatro formas principais em que as espécies metálicas estão associadas ao solo, sendo eles: (i) solúvel ou trocável, (ii) ligado de forma específica a carbonatos, óxidos de Fe e Mn; (iii) ligado à matéria orgânica; (iv) residual.

A fração biodisponível pode estar relacionada com a forma solúvel, trocável e ligada a carbonatos já que as espécies metálicas apresentam maior mobilidade por não estarem ligados tão fortemente à matriz (Lã; Barra, 2003).

Na extração sequencial, realiza-se o fracionamento de uma espécie metálica entre frações específicas e pode-se prever a distribuição dos metais dentro da amostra e estimar a biodisponibilidade e os efeitos tóxicos no ambiente (Nogueirol, 2008).

O método de extração sequencial, consiste em uma mesma amostra ser submetida à várias extrações com reagentes químicos de forma contínua, definindo frações, aumentando o poder de extração sucessivamente. A função do agente extrator é modificar as propriedades significativas na interação da espécie metálica com a fase sólida do solo, fazendo com que ocorra sua solubilização para que posteriormente se faça a quantificação por um método analítico conveniente.

De tal modo, é possível obter dados relacionados as frações químicas (quantidade do metal que é extraída por agente extrator), sendo as fases (espécie química do metal que o agente extrator deve extrair). Esses podem indicar, de acordo com cada ambiente, as variações presentes nas frações, dando a possibilidade de avaliar o potencial tóxico de cada elemento (Nogueirol, 2008) (Nachtigall; Nogueirol; Alleoni, 2009) (Ribeiro-Filho *et al.*, 2001).

Existem diversas técnicas instrumentais para a determinação das concentrações dos íons metálicos nas frações obtidas tais como Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, entre outros.

Várias metodologias de extração sequencial vêm sendo desenvolvidas, modificadas e otimizadas para cada tipo de solo (Lã; Barra, 2003). A mais conhecida e citada dentre essas é a metodologia de extração sequencial de Tessier, o qual a publicou em seu artigo denominado “*Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*” no ano de 1979, juntamente com seus colaboradores Campbell e Bisson. Neste trabalho, foi estabelecido quatro frações em que as espécies metálicas estão presentes e podem ser extraídas com reagentes químicos. As frações são trocável, ligados à carbonatos, ligados à óxidos de ferro e manganês e ligados à matéria orgânica, além da fração residual (Tessier; Campbell; Bisson, 1979).

Na fração trocável, as espécies metálicas estão na forma de íons, a troca iônica, fenômeno relacionado à presença de cargas superficiais, deve ser entendida como um processo reversível, no qual íons retidos na superfície de uma fase sólida (sendo mineral e/ou orgânica) são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons em solução ou ligados à outra fase sólida, em contato com a primeira (Nunes; Rezende, 2015). Normalmente, o agente extrator refere-se a sais neutros, como o cloreto de magnésio utilizado na metodologia de Tessier. Os sais neutros são comumente escolhidos para extrair metais, por deslocamento dos sítios de adsorção (Rao *et al.* 2008; Bevilacqua *et al.*, 2009).

Já na fração ligados à carbonatos, os metais são obtidos através de compostos que possivelmente serão dissolvidos. Assim, utiliza-se como extrator ácidos fracos, pois ao se alterar o pH para valores menores, os metais ligados à carbonatos são solubilizados, liberando o metal para a solução. Dentre as metodologias de extração sequencial, o tampão acetato é o extrator mais utilizado nessa fração, já que este tem facilidade em dissolver o carbonato de cálcio (Oliveira *et al.*, 2009).

Devido a capacidade de capturar e adsorver íons metálicos, os óxidos de ferro e manganês, podem atuar como controladores de adsorção dos metais no solo. Essa adsorção sofre influência do potencial redox juntamente com o pH, e é dependente dos sítios que apresentam carga negativa. Assim, para realizar extrações de metais ligados a esses óxidos deve-se levar em consideração esses pontos. O reagente mais comumente utilizado nesta fração para extração de metais é a hidroxilamina, esta auxiliada de uma condição de pH baixo e temperatura, porém vale ressaltar a

necessidade de controle da temperatura para que não favoreça a formação de novos sítios de adsorção, criando a possibilidade do metal ser readsorvido (Lã; Barra, 2003) (Violante *et al.*, 2010).

A matéria orgânica é uma fração altamente complexa, devido conter um amplo número de sítios com carga negativa. Esses também são dependentes do pH, pois em certas condições esses grupos se tornam disponíveis para atrair cátions metálicos, podendo ocorrer a formação de complexos estáveis, tornando extração desses metais complexados mais difícil. No entanto, em condições oxidantes ocorre a degradação da matéria orgânica, o que possibilita a liberação desses metais, com isso, o reagente mais utilizado para essa etapa de extração é o peróxido de hidrogênio, aliado a um meio fortemente ácido (Violante *et al.*, 2010) (Rao; Sahuquillo; Sanchez; 2008) (Tessier; Campbell; Bisson, 1979).

A fração residual por sua vez é composta por metais presentes na estrutura cristalina dos minerais silicáticos. Somente através de digestão a quente com HF é que estes metais são liberados. Esta fração não é considerada importante nos processos recentes de transformações das camadas do solo, mas possibilita realizar-se o balanço final dos metais na extração (Oliveira *et al.*, 2009) (Bevilacqua *et al.*, 2009).

No trabalho publicado em 2018 por Brandão e colaboradores foi utilizada a metodologia de extração sequencial desenvolvida por Tessier para caracterizar o solo rejeitado no processo de mineração de ouro, visando compreender as características da liberação de metais tóxicos (principalmente Chumbo e Cádmio) potencialmente disponíveis no meio ambiente.

A determinação de espécies metálicas em amostras de solo empregando técnicas espectrométricas se faz necessário realizar procedimentos de pré-tratamento de amostra, chamado de abertura ou digestão da amostra. Procedimento de digestão empregam reagentes químicos visando a conversão de amostras sólidas em extratos líquidos. Existem diversos tipos de métodos empregados na abertura de amostras de solo. O CONAMA (2009) sugere o uso dos métodos U.S.EPA 3050b e 3051 para digestão de amostras de solo para determinação de espécies metálicas. O método USEPA 3050b é um procedimento que emprega ácidos mais brandos como HNO<sub>3</sub> e HCl na presença de peróxido de hidrogênio em sistema aberto com aquecimento para digestão de amostras de solo, sedimentos e lodo para determinação de teores totais

extraíveis de espécies metálicas. Para a determinação dos teores totais de amostra é necessário realizar procedimentos usando outros ácidos com HF em meio de digestão por micro-ondas em sistema fechado. Como o método 3050b utiliza ácidos mais brandos, os teores totais extraíveis de elementos metálicos também podem ser chamados de pseudo total, ou ainda, teores ambientalmente disponíveis.

No trabalho publicado em 2005 por Campos e colaboradores, determinou o teor de metais potencialmente tóxicos e comparou três métodos de extração total (EMBRAPA, USEPA 3051A e USEPA 3050B) de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em fosfatos de rochas nacionais e importados, assim avaliando a eficiência desses métodos de extração de elementos traço em fosfatos, onde concluiu que ambos os métodos podem ser aplicados em estudos de metais em fertilizantes fosfatados.

Depois de Tessier, vários métodos de extração sequencial foram desenvolvidos, devido a grande diversidade de solos e variáveis que podem estar presentes nas matrizes. Com isso é possível citar diversas metodologias desenvolvidas a fim de se atingir esse objetivo: Mann e Ritchie, (1993); Arunachalam *et al.*, (1996); Gomes *et al.*, (1997); Kabala e Singh, (2001); Reis (2002); Costa *et al.*, (2007); Camponelli *et al.*, (2010); Nordmark *et al.*, (2011); Ashraf *et al.*, (2011); dentre outras.

Essas metodologias buscam melhores resultados variando diversos fatores como os tipos de extratores, tempo de extração, temperatura. Assim, para cada tipo de solo e metal analisado, as metodologias poderão ser mais ou menos eficientes, o que faz existir a grande necessidade de estudo delas, para que se possa atingir melhores resultados.

Também pode-se citar diversos trabalhos onde utilizaram essas metodologias de extração sequencial na determinação de espécies metálicas: Extração sequencial na interpretação das concentrações de elementos traços nos sedimentos do reservatório Guarapiranga São Paulo – SP (Da Costa, 2017); Fracionamento de metais traço (Cr, Cu, Ni e Zn) em solos e sedimentos do município de Madre de Deus, Bahia (Silva, 2012); Fracionamento sequencial de Cd e Pb em solos (Costa *et al.*, 2007), e muitos outros onde alguns foram usados como referência para este trabalho.

Como toda técnica, a extração sequencial apresenta vantagens e desvantagens, pode ser visto como vantagem a longo prazo sua possibilidade de avaliar a redistribuição dos metais com o tempo, conseqüentemente outra vantagem



é poder observar os efeitos das variações nos atributos do solo, e assim poder avaliar as mudanças na distribuição dos metais nas frações. Já pelo lado negativo, tem-se como desvantagem a dificuldade das condições experimentais e na comparação dos resultados entre as metodologias, devido à falta de uniformidade dos reagentes, uma vez que cada metodologia pode trazer reagentes diferentes e cada uma se adaptar melhor conforme o tipo do solo (Nogueiroi, 2008).

Em diversos trabalhos para a determinação de espécies metálicas é feita por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). A técnica ICP-MS se baseia na conversão da amostra ao estado gasoso e ionização dos analitos de interesse após a aplicação do plasma (fonte de energia). Os íons gerados são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre suas massas e suas cargas elétricas. As vantagens da técnica incluem análise multielementar e isotópica, rapidez, elevada sensibilidade. Como desvantagem pode-se citar as interferências espectroscópicas e não espectroscópicas, elevado custo do equipamento e das medidas (Pinto, 2010).

Para auxiliar na interpretação dos dados fornecidos pela extração sequencial onde muitas vezes são complexos, atualmente vem sendo muito usadas análises estatísticas, as quais tem apresentado bons resultados.

### 3.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise de Componentes Principais (do inglês *Principal Components Analysis* – PCA) consiste em uma técnica de calibração multivariada de modelagem da estrutura de variância dos dados. Essa é uma análise de dados amplamente utilizada pois transforma linearmente um conjunto original de variáveis relacionadas entre si, em um conjunto menor que contém apenas a parte relevante de informações originais. Desta maneira, reduz-se a dimensionalidade do conjunto de dados, facilitando a análise e excluindo informações repetidas com a menor perda possível de informações relevantes (Hongyu; Sandanielo; Junior, 2016).

Inicialmente a análise de componentes principais (PCA) redistribui a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados. Esses novos conjuntos de eixos são denominados componentes principais e são o produto de vetores chamados “*scores*” e “*loadings*”. As amostras



(linhas da tabela de dados) ficam então representadas pelos “scores” (novas coordenadas das amostras no novo sistema de eixos) enquanto as variáveis (colunas da tabela de dados) ficam representadas pelos “loadings” (peso que cada variável antiga contribui para formar as novas coordenadas do sistema de eixos) (Yu *et al.*, 2000).

A utilização da PCA na análise de metais em diferentes frações durante métodos de extração tem sido realizada principalmente em amostras de água de rio e sedimento. Os teores de metais potencialmente tóxicos totais e extraíveis, foram utilizados juntamente com a análise de componentes principais (PCA) para estudar a distribuição, mobilidade e comportamento de Cd, Cr, Ni e Pb no rio Louro (Galiza, Espanha). As concentrações totais de metais foram obtidas após digestão assistida por micro-ondas, enquanto os teores de metais extraíveis foram obtidos seguindo um esquema de extração sequencial de três estágios: frações solúveis, redutíveis e oxidáveis. Segundo esses autores, as correlações encontradas indicam que Pb é proveniente principalmente de resíduos urbanos, enquanto Cr e Ni são de indústrias de galvanoplastia e galvanização. Apesar dos teores totais indicarem contaminação moderada a alta por metais potencialmente tóxicos neste rio, os metais estão distribuídos principalmente na fração residual, mostrando assim um baixo risco de mobilidade (Filgueiras; Lavilla; Bendicho, 2004).

No trabalho publicado em 2023 por Liu e colaboradores, realizou análise em amostra de solo e utilizou um modelo de distribuição espacial associado à análise de componentes principais (Spatial Distribution–Principal Component Analysis – SD-PCA) que combina os atributos espaciais da contaminação do solo com a transformação linear de dados pela análise de componentes principais baseada em autovetores. Ao avaliar a contaminação do solo na dimensão espacial, identificou mais facilmente, as potenciais fontes de metais. A análise de correlação de Pearson mostrou que o Cr se correlacionou negativamente com outros metais potencialmente tóxicos, enquanto a análise de autocorrelação espacial revelou que houve forte associação na distribuição espacial de oito metais potencialmente tóxicos (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As e Pb). A agricultura foi a maior fonte de poluição, contribuindo com 65,5% para a poluição do solo, que foi causada pela superposição de múltiplos metais. A capacidade deste modelo de rastrear a contaminação de metais potencialmente

tóxicos tem um significado prático importante para a avaliação e controle da contaminação do solo de várias fontes (Liu *et al.*, 2023).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Em todo o trabalho foram empregadas técnicas limpas a fim de evitar ou mitigar contaminações, uma vez que envolve a determinação de metais traço. Dessa forma, os materiais utilizados tiveram uma lavagem prévia com detergente neutro, seguido de enxague com água corrente, água destilada e água ultrapura. Em seguida esses materiais foram mantidos em um banho de solução 3% de HNO<sub>3</sub> (v/v) por 24 horas. Posteriormente, foram removidos do banho e lavados por cinco vezes com água do tipo ultrapura. Na etapa de secagem, o material foi deixado sobre bandejas descontaminadas, coberto com papéis, após a secagem foi armazenado em sacos plásticos (De Andrade *et al.*, 2014).

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada foi ultrapura do tipo Milli-Q (Millipore). As principais soluções utilizadas foram o cloreto de magnésio (1,0 mol L<sup>-1</sup>), cloreto de cálcio (0,1 mol L<sup>-1</sup>), ácido acético (1,0 mol L<sup>-1</sup>), acetato de sódio (1,0 mol L<sup>-1</sup>), acetato de amônio (1,0 e 3,2 mol L<sup>-1</sup>), oxalato de amônio (0,1 mol L<sup>-1</sup>), ácido oxálico (0,2 mol L<sup>-1</sup>), nitrato de sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>), hipoclorito de sódio (6% m/v), hidroxilamina (0,04; 0,05; 0,1; 1 mol L<sup>-1</sup>), ácido nítrico (0,01; 0,02 mol L<sup>-1</sup>), ácido clorídrico (6 mol L<sup>-1</sup>), peróxido de hidrogênio (30% m/v).

Para a determinação de espécies metálicas foi empregado ácido nítrico 65% (v/v) bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). As soluções padrão dos elementos Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> foram preparadas a partir de solução multiementar ICP III (Merck) de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Também foi utilizada uma solução padrão 1000 mg L<sup>-1</sup> de Rh (Merck). Um material de referência certificado, amostra de água natural NIST SRM 1640a (National Institute of Standards and Technology – USA) foi utilizado em práticas de controle de qualidade nas determinações dos metais traço.

### 4.1 EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos utilizados foram um trado calador manual de aço inoxidável; uma balança analítica (Shimadzu AUY220); agitador magnético com aquecimento (Tecnal, TE-0851); mufla (Quimis 318 M24); estufa analógica de secagem (MyLabor + SS); incubadora shaker (SP Labor – SP 222); um potenciômetro

Satra, modelo PHS-3E acoplado a um eletrodo de vidro e centrífuga (Kasvi, modelo K14-0815C); peneirador mecânico vibratório circular suspenso modelo 1.203.250 Solo Test.

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS) (Varian, SpectraA 220) equipado com amostrador automático; este equipamento se encontra na Universidade Federal Tecnológica do Paraná em Ponta Grossa/PR. O fluxo dos gases, óxido nitroso, acetileno e ar foram 6,0, 12,5 e 8 L min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Foi aplicada a técnica de Difractometria de Raios X (DRX) utilizando analisador de difratometria de raios X (DRX) marca Malvern Panalytical, modelo Empyrean, com o intuito de auxiliar na caracterização do solo e nas explicações dos resultados, esta foi realizada nos parâmetros apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros Instrumentais do DRX.

<i>Parâmetros</i>	<i>Condições</i>
Peso Inicial (g)	10
Peso Final (g)	12
Fator de normalização	1,809
Fluxo mínimo (L min. <sup>-1</sup> )	0,52

As determinações das espécies metálicas (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn) foram realizadas por espectrômetro de massa por plasma indutivamente acoplado (do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS). As medidas com espectrômetro ICP-MS (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) foram realizadas em laboratório da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com a colaboração do Prof. Eduardo Sidinei Chaves. O argônio utilizado foi 99,996% (White Martins, Brasil) como gás do plasma. Os parâmetros instrumentais para as determinações por ICP-MS são apresentados na Tabela 2. Os isótopos monitorados foram selecionados de acordo com as respectivas abundâncias e potenciais interferências: <sup>27</sup>Al, <sup>111</sup>Cd, <sup>50</sup>Cr, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>208</sup>Pb e <sup>66</sup>Zn.

A calibração foi realizada por padronização interna empregando soluções padrão dos elementos na faixa de 1,0 e 150,0 µg L<sup>-1</sup> e usando <sup>103</sup>Rh como padrão interno, devido as suas características físico-químicas e pela dificuldade de estar presente na amostra. Realizou-se a calibração externa com soluções contendo

concentrações fixas de padrão interno. A mesma concentração de padrão interno foi adicionada na amostra. O sinal de resposta obtida foi a razão do sinal analítico referente ao analito e o do padrão interno.

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais empregados nas determinações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn por ICP-MS.

<i><b>Parâmetros</b></i>	<i><b>Condições</b></i>
Potência da Radiofrequência	1100 W
Cones amostrador e skimmer	Pt
Resolução	0.7 amu (10% Altura de pico)
Varreduras/Leitura	25
Leituras/Replicata	1
Replicatas	2
Dwell time	50 ms
Gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	1,1 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador Pneumático de fluxo cruzado	Câmara de nebulização duplo passo

#### 4.2 LOCAL DE COLETA E AMOSTRAGEM DE SOLO

Foi realizada uma campanha de coleta de solo superficial na região próxima a nascente do rio Cará-Cará (Ponta Grossa – PR). O rio Cará-Cará apresenta localização central do município de Ponta Grossa – PR, abrangendo uma área urbana, rural e industrial. O ponto de coleta escolhido se deve por conta de ser próximo a nascente do rio Cará-Cará, bem como ter ao seu redor atividades antrópicas, como área agrícola, residências, estrada rural, fatores que podem ter relação com a possível presença de espécies metálicas. A Figura 1 mostra o ponto de coleta de solo localizado em Ponta Grossa – PR.

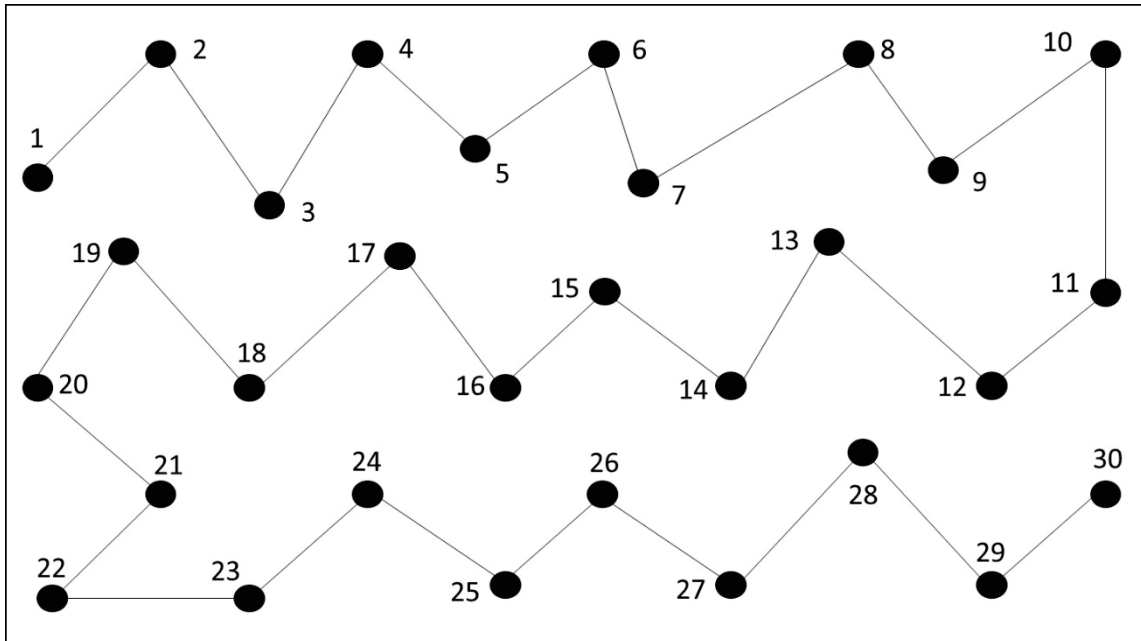
**Figura 1.** Ponto de coleta de amostra de solo em Ponta Grossa - PR próximo a nascente do rio Cará-Cará. As coordenadas geográficas são (-25.10942877097549, -50.09349238773682).



Fonte: Google (adaptado pelo autor).

Amostras de solo superficial, com profundidade de 20 cm, foram coletadas em 30 pontos diferentes no local de coleta em Ponta Grossa - PR próximo a nascente do rio Cará-Cará, abrangendo uma área de 2 m x 2 m. A forma de amostragem foi seguindo a técnica de zig-zag, conforme Figura 2 (EMBRAPA, 1997). Usando um trado calador manual, retirou-se cerca de 100 g de solo de cada ponto de coleta. Cada ponto de coleta teve um espaçamento de 20 cm entre eles. As 30 sub amostras simples de solo coletadas em profundidade de até 20 cm foram acondicionadas em sacos plásticos. No laboratório, as sub amostras simples de solo foram misturadas e após homogeneização obteve a amostra representativa a ser analisada (composta).

**Figura 2.** Ilustração da técnica de coleta de solo em zigue-zague.



Fonte: O autor.

A amostra composta de solo do Cará-Cará foi seca ao ar por cerca de 2 dias à temperatura ambiente, com posterior secagem em estufa à 105°C, até peso constante e então armazenada em saco plástico em dessecador. Para cada análise, alíquotas da amostra foi obtida por quarteamento, visando a redução do volume da amostra, mas mantendo a homogeneidade e representatividade.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DE SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ

A análise granulométrica do solo foi conduzida com uma série de peneiras com malhas entre 0,05; 0,5; 0,6; 1,2; 2,0 e 6,3 mm, utilizando um peneirador mecânico vibratório circular suspenso, do Laboratório de Tecnologia Mineral do SENAI - Ponta Grossa/PR e com rotação de 30 rpm, sendo o tempo de peneiramento de 30 minutos.

Após quarteamento, uma parte da amostra de solo foi utilizada para a caracterização química, onde foi obtida de acordo com os protocolos descritos por (EMBRAPA, 2017) e (Raij *et.al.*, 2001).

Na determinação do pH em suspensão preparada com água e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de KCl na proporção 1:2,5 usando eletrodo combinado e vidro.



A determinação da matéria orgânica foi realizada por oxidação com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato de ferro.

A extração de Alumínio foi realizada por solução de cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup>, e determinação volumétrica com solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

Para Mg e o Ca trocáveis as extrações foram com solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinação complexométrica em presença dos indicadores negro de eriocromo e calcon, respectivamente.

Já para K e Na trocáveis, foram determinados por extração com solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) e posterior determinação por espectrofotometria de chama.

A capacidade de troca de cátions (CTC a pH 7) do solo foi obtida pela soma dos cátions trocáveis do solo (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>). Os valores da saturação por bases (V%) foram calculados pela seguinte equação 1:

$$V = \left( \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+)}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + H^+ + Al^{3+}} \right) * 100 \quad \text{Equação 1}$$

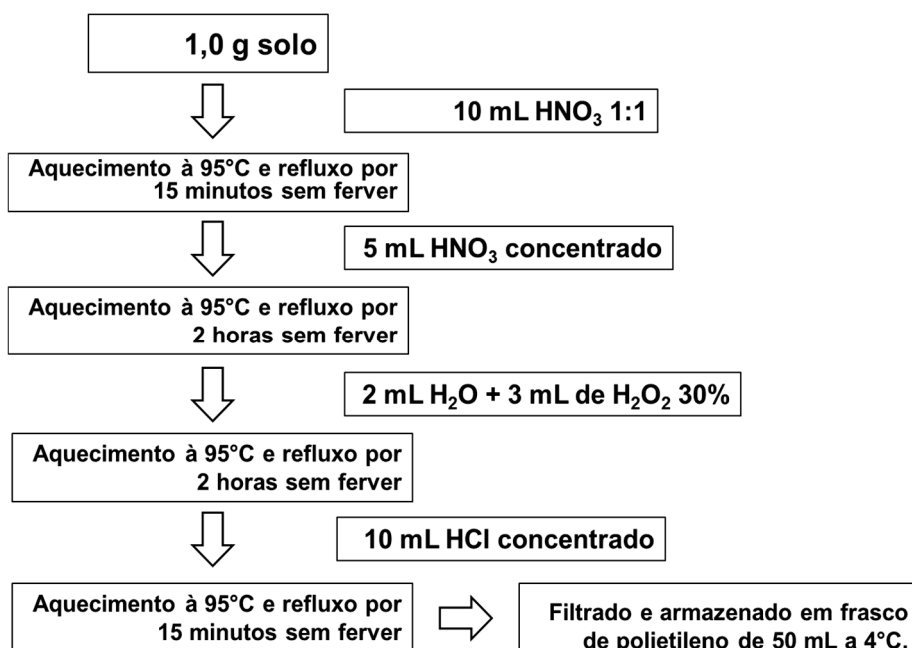
Na determinação das porcentagens das espécies metálicas (que constituem os óxidos) presentes na amostra de solo, foram realizadas medidas de difratometria de raios X (DRX), para as quais as amostras foram secas em estufa a 60°C e então prensadas, e então colocadas no porta amostra e analisadas. Para as medidas, foi utilizado o equipamento Malvern Panalytical Empyrean do Instituto SENAI, Ponta Grossa/PR.

Os teores totais recuperáveis de espécies metálicas (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn) foram quantificados utilizando procedimento US EPA 3050b e determinados por ICP-MS. Nesse procedimento foi utilizado aproximadamente 1 g da amostra de solo e colocado em um recipiente com 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1, em manta térmica, por 15 minutos a uma temperatura de 95°C sem ferver. Logo após, a amostra foi resfriada e adiciona-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, e levada novamente para aquecimento a 95°C sem ferver, por duas horas. Em seguida, foi resfriada novamente e adiciona-se 2 mL de água destilada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, e volta para aquecimento por duas horas a 95°C sem ferver. Como última etapa, a amostra foi resfriada e recebeu 10 mL de HCl



concentrado e novamente aquecida por mais 15 minutos a 95°C sem ferver. A seguir, foi resfriada, filtrada e armazenada em frasco de 50 mL. Para facilitar a compreensão, o procedimento está mostrado no fluxograma da Figura 3.

**Figura 3.** Fluxograma descrevendo procedimento utilizado nas etapas da extração residual e nas extrações totais de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn (U.S.EPA 3050b).



Fonte: O autor

#### 4.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb E Zn EM SOLO

Neste trabalho foram avaliados quatro diferentes procedimentos de extração sequencial para os íons de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn no solo do Rio Cará-Cará. Os procedimentos foram denominados: (i) Tessier - MT, baseado em trabalho de (Tessier; Campbell; Bisson, 1979); (ii) Keller - MK, (Keller; Védy, 1994); (iii) Salamons e Forstner – MSF (Salamons; Forstner, 1980); (iv) adaptação BCR – MABCR (Silveira *et al.*, 2006).

De um modo geral, os procedimentos de extração sequencial foram conduzidos em duplicata com cerca de 1,0 g de amostra de solo que permanecia em contato com cada solução extratora por um determinado período e temperatura adequada, sob agitação em shaker à 135 rpm. Em cada etapa da extração, a mistura de solo com o extrator foi submetida a centrifugação por 30 min, 3.000 rpm. O

sobrenadante obtido após centrifugação, foi filtrado com membranas mistas de celulose, com porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ . Por fim, o sobrenadante foi preservado com solução de  $\text{HNO}_3$ , pH 2, em frasco de polietileno à 4  $^\circ\text{C}$  até análise por ICP-MS. O material precipitado na centrifugação foi separado e utilizado na próxima etapa de extração. Para cada procedimento de extração sequencial, as Tabelas 3, 4, 5 e 6 descrevem as etapas, os reagentes, e as condições de extração.

**Tabela 3** - Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Tessier (MT)

<i>Etapas/Frações</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Volume (mL)</i>	<i>Temp. (<math>^\circ\text{C}</math>)</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo de Extração</i>
1 – Trocável	Cloreto de magnésio 1 mol L <sup>-1</sup> .	8	Ambiente	7	Agitação por 1h
2 – Adsorvidos à carbonatos	Ácido acético + acetato de sódio 1 mol L <sup>-1</sup> .	8	Ambiente	5	Agitação por 5h
3 – Óxidos de Ferro e Manganês	Hidroxilamina 0,04 mol L <sup>-1</sup> + ácido acético e ácido nítrico para ajustar o pH.	20	96	2	Agitação por 6h
4 – Matéria Orgânica	Peróxido de hidrogênio 30% + ácido nítrico e acetato de amônio para ajustar o pH.	16	85	2	Agitação por 5h

Fonte: TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979 (adaptado pelo autor).

**Tabela 4** - Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Keller (MK).

<i>Etapas/Frações</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Volume (mL)</i>	<i>Temp. (<math>^\circ\text{C}</math>)</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo de Extração</i>
1 – Solúvel	Água ultrapura	10	Ambiente	7	Agitação por 1h
2 – Trocável	Nitrato de sódio 0,1 mol L <sup>-1</sup>	10	Ambiente	7	Agitação por 1,25h
3 – Óxidos de Manganês	Hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup> + ácido nítrico para ajustar o pH.	20	Ambiente	2	Agitação por 2h
4 – Óxidos de Ferro	Hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup> + ácido acético para ajustar o pH.	20	Ambiente	2	Agitação por 4h
5 – Matéria Orgânica	Peróxido de hidrogênio 30% + ácido nítrico para ajustar o pH.	13	85	<2	Agitação por +/- 7h

Fonte: KELLER; VÉDY, 1994 (adaptado pelo autor).

**Tabela 5** - Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito por Salamons e Forstner (MSF).

<b>Etapas</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>Tempo de Extração</b>
1 – Trocável	Acetato de amônio 1 mol L <sup>-1</sup> .	10	Ambiente	7	Agitação por 2h
2 – Íons ligados à carbonatos	Acetato de sódio 1 mol L <sup>-1</sup> .	20	Ambiente	5	Agitação por 5h
3 – Facilmente redutível	Hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup> .	20	Ambiente	2	Agitação por 16h
4 – Moderadamente redutível	Oxalato de amônio 0,1 mol L <sup>-1</sup> + ácido oxálico para ajustar o pH.	20	Ambiente	3	Agitação por 24h
5 – Sulfetos e Matéria Orgânica	Peróxido de hidrogênio 30% + ácido nítrico para ajustar o pH.	13	85	2	Agitação por 2h
	Acetato de amônio 1 mol L <sup>-1</sup> + ácido nítrico para ajustar o pH.	13	Ambiente	2	Agitação por 12h

Fonte: SALAMONS; FORSTNER, 1980 (adaptado pelo autor).

**Tabela 6** - Etapas do procedimento de extração sequencial de metais em solo pelo método descrito na adaptação BCR para solos tropicais (MABCR).

<b>Etapas</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>Tempo de Extração</b>
1 – Trocável	Cloreto de cálcio 1 mol L <sup>-1</sup> .	13	Ambiente	7	Agitação por 2h
2 – Adsorvidos	Acetato de sódio 1 mol L <sup>-1</sup> .	30	Ambiente	5	Agitação por 5h
3 – Matéria Orgânica	Hipoclorito de sódio 6%	5	90	8,5	Agitação por 30min
4 – Óxidos de Manganês	Hidroxilamina 0,05 mol L <sup>-1</sup>	30	Ambiente	2	Agitação por 2h
5 – Óxidos de Ferro pouco cristalino	Ácido oxálico e oxalato de amônio 0,2 mol L <sup>-1</sup> .	30	Ambiente	3	Agitação por 2h
6 – Óxidos de Ferro Cristalino	Ácido clorídrico 6 mol L <sup>-1</sup> .	40	Ambiente	<2	Agitação por 2h

Fonte: SILVEIRA et al, 2006 (adaptado pelo autor).

Para todos os procedimentos foi realizada na etapa final, chamada de etapa residual, o procedimento de extração de acordo com protocolo U.S.EPA 3050b conforme já descrito e apresentado na figura 3.

#### 4.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Os modelos multivariados fundamentados na Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis) foram desenvolvidos a partir

dos dados de concentração dos íons de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn em cada fase da extração sequencial das metodologias empregadas.

Todos os modelos foram construídos utilizando o pacote PLS\_Toolbox que opera em ambiente Matlab versão 7.0.1. A elaboração dos modelos PCA envolveu o uso de diversos pré-processamentos de dados e transformações tais como: dados centrados na média, auto escalamento, normalização, 1ª e 2ª derivada, dados centrados na mediana, entre outros.

Os modelos de melhor desempenho foram selecionados tendo como critério o uso de poucas componentes principais para explicar a maior parte da variância dos dados, o que facilita a visualização do conjunto de dados e a identificação de agrupamentos (tendências). Os valores faltantes (zeros) da matriz de dados foram substituídos pela metade do limite de detecção na mesma unidade de medida em que os dados foram processados

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE SOLO

A amostra de solo coletada próximo ao Rio Cará-Cará, em Ponta Grossa, Paraná pode ser classificada como latossolo vermelho distrófico, de acordo com a classificação de solos no Brasil realizada pela EMBRAPA (EMBRAPA, 2007). Esses solos são constituídos por material mineral que estão em avançado estado de intemperização, homogêneos, com pouca alteração de cor e diferenciação entre os horizontes. Possuem teores intermediários até elevados de óxido de ferro. Esse tipo de solo pode apresentar textura argilosa (Dos Santos *et al.*, 2018). O latossolo vermelho distrófico são predominantes em regiões equatoriais ou tropicais, e geralmente são muito ácidos, pois apresentam baixa saturação por bases. No entanto, podem sofrer variação por conta da influência de rochas básicas ou calcárias (Dos Santos *et al.*, 2018).

Ensaio de caracterização do solo coletado foram realizados, conforme Tabela 7, a fim de se obter informações e confirmar o tipo de solo estudado, bem como verificar algumas propriedades e com isso ajudar nas explicações dos resultados obtidos no trabalho.

**Tabela 7.** Dados granulométricos da caracterização do solo coletado em Ponta Grossa – PR.

Peneira (mm)	Fração retida	Massa retida (g)	% retida simples	% retida acumulada	% passante acumulada
6,3	Pedregulho	0	0	0	100
2,0	Pedregulho	0,2 ± 0	0,2 ± 0	0,2	99,80
1,2	Areia	15,4 ± 0,49	15,4 ± 0,49	15,6	84,4
0,6	Areia	25 ± 1,53	25 ± 1,53	40,6	59,4
0,5	Areia	27 ± 1,24	27 ± 1,24	67,6	32,4
0,05	Silte	19,3 ± 0,74	19,3 ± 0,74	86,9	13,1
Fundo	Argila	13 ± 2,74	13 ± 2,74	100	0
<b>Total</b>		100	100		

Fonte: o autor

Com relação aos dados apresentados na Tabela 7, observou-se as frações retidas conforme a abertura da peneira, onde para classificar estas frações, foi utilizada a Norma ABNT NBR (NM 248/2003), o que se pode classificar o perfil do solo fisicamente como: Pedregulho: superior 2,0 mm e inferior a 76 mm; Areias: superior a 0,5 mm e inferior a 2,0 mm; Silte: superior 0,05 mm e inferior a 0,5 mm e Argila: inferior a 0,05 mm. O solo estudado apresentou ter majoritariamente a fração areia e juntamente com a porcentagem de argila estão de acordo com (EMBRAPA, 2011). Este classifica o latossolo vermelho distrófico da região de Ponta Grossa-PR com textura média leve ( $15\% \leq \text{argila} \leq 20\%$ ).

Outros ensaios de caracterização da amostra de solo foram realizados e os resultados encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8.** Dados dos ensaios da caracterização do solo coletado em Ponta Grossa – PR.

<b>Parâmetros</b>	
Matéria Orgânica (%)	1,69 ± 0,03
pH em KCl	5,4 ± 0,21
H <sup>+</sup> + Al <sup>+</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	5 ± 0
Ca <sup>2+</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	2 ± 0
Mg <sup>2+</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	5x10 <sup>-5</sup> ± 0
K <sup>+</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	1,16 ± 0,02
CTC efetiva (cmol kg <sup>-1</sup> )	8,16 ± 0,02
V (%)	38,7 ± 0,19

Fonte: o autor

Na Tabela 8 observa-se a baixa porcentagem de matéria orgânica, o que é uma característica do latossolo vermelho distrófico, onde também foi encontrado nos resultados de (Zanão Junior *et al.*, 2010) nesse tipo de solo que estudou em Uberlândia-MG, o qual apresentou média de 1,67% na camada de 0-10 cm e de 1,51% na camada 10-20 cm. A Capacidade de Troca de Cátions nos solos da região de Ponta Grossa tem em média 6,65 cmol kg<sup>-1</sup>, de acordo com (EMBRAPA, 2011) apontando que os resultados encontrados nesse trabalho estão dentro da faixa encontrada na literatura. De acordo com o trabalho publicado em 2009, por Bortoluzzi e colaboradores, em solos tropicais e subtropicais, a matéria orgânica é responsável por 75 a 90% da capacidade de troca catiônica (CTC) do solo. Os solos podem ser divididos de acordo com a saturação por bases: solos eutróficos (férteis) = V% ≥ 50%;

solos distróficos (pouco férteis) = V% < 50% (EMBRAPA, 2011), e um valor baixo de V% significa que há pequenas quantidades de cátions, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , saturando as cargas negativas dos coloides.

Além desses, também foram obtidos alguns dados através da técnica de Difratomia de Raios X (DRX), os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Dados da Difratomia de Raio X (DRX) obtida para amostra de solo do Cará-Cará.

<i>Composto</i>	<i>Concentração</i>	<i>Unidade</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	14	%
ZnO	0,09	$\text{mg g}^{-1}$
PbO	0,1	$\text{mg g}^{-1}$
MgO	0,5	%
MnO	0,5	$\text{mg g}^{-1}$
$\text{K}_2\text{O}$	0,2	%
CaO	0,8	%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,2	$\text{mg g}^{-1}$

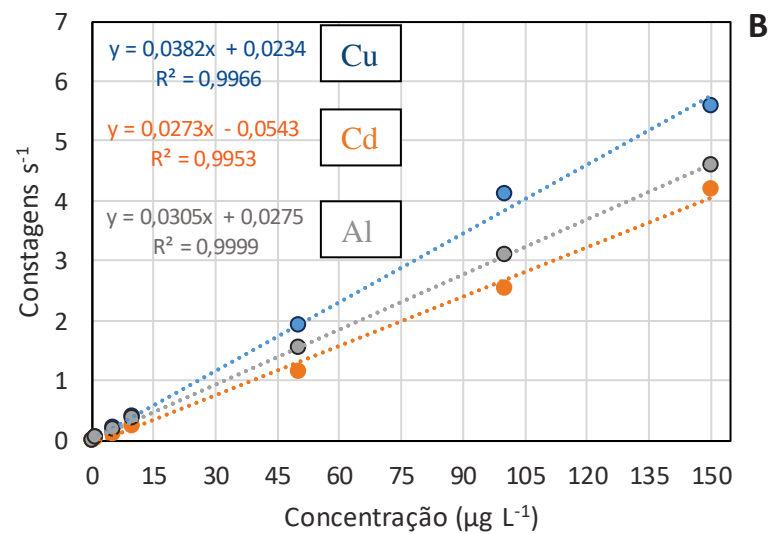
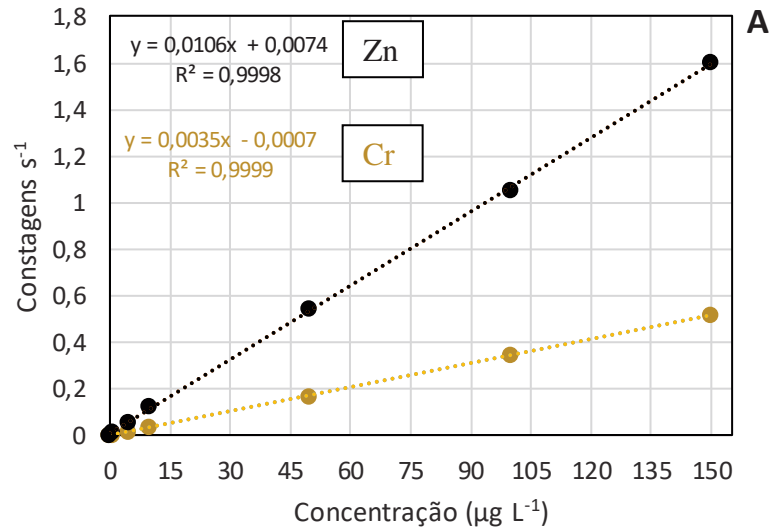
Dos dados obtidos por DRX e apresentados na Tabela 9 destaca-se as maiores concentrações dos óxidos MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ , CaO, mas principalmente as de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que também está em concordância com o tipo de solo estudado, uma vez que devido a latolização acaba se perdendo parte das bases ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{2+}$ ) levando ao enriquecimento com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sousa; Lobato, 2004).

Através das análises de caracterização realizadas e a comparação com as características desse tipo de solo citadas por Sousa e Lobato, 2004, pode-se confirmar que a caracterização realizada foi condizente com os resultados descritos para esse tipo de solo. Os resultados ajudaram na interpretação e explicações dos resultados obtidos nas demais etapas do trabalho apresentadas na sequência.

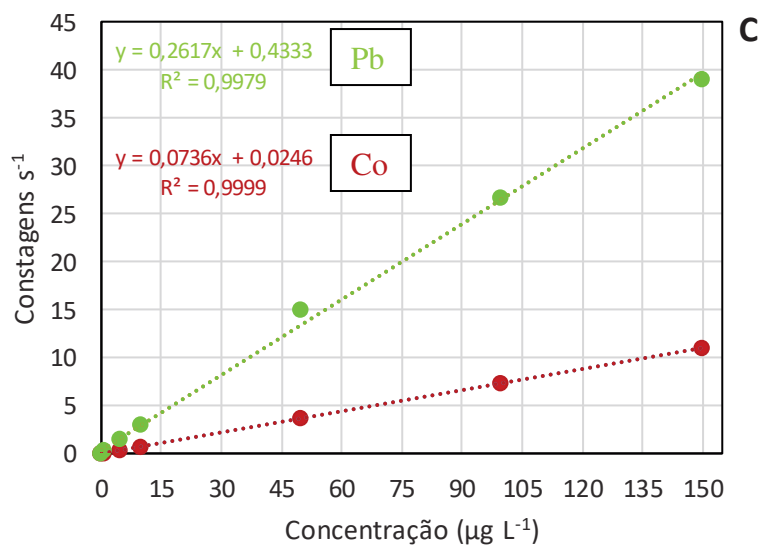
## 5.2 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS POR ICP-MS

As curvas analíticas obtidas nesse trabalho por ICP-MS estão apresentadas na Figura 4.

**Figura 4.** Curvas analíticas empregadas na calibração do ICP-MS utilizado na determinação de espécies metálicas em amostras de solo. (A) Curvas para o Zn<sup>66</sup> em preto e Cr<sup>50</sup> em marrom. (B) Curvas para o Cu<sup>63</sup> em azul, Cd<sup>111</sup> em laranja e Al<sup>27</sup> em cinza. (C) Curvas para o Pb<sup>208</sup> em verde e Co<sup>59</sup> em vermelho. Fonte: O autor







Na Figura 4 pode-se observar para todas as curvas analíticas, as relações entre os sinais analíticos e as concentrações foram lineares com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,99. As equações de reta foram obtidas pelo método dos mínimos quadrados. Diferenças nas inclinações (coeficiente angular) dos analíticos são comuns para as técnicas espectroscópicas multielementares, pois dependem das intensidades dos sinais dos analitos.

Foram determinados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a técnica ICP-MS em soluções de controle analítico (branco), que foi composto por solução de ácidos utilizados nos processos de abertura das amostras de solo. As 10 medidas do sinal analítico (contagem por  $s^{-1}$ ) foram obtidas e normalizadas pelo sinal do padrão interno (Silvestre *et al.*, 2014). Os valores de LOD foram calculados pela Equação 2 e o LOQ foram calculados pela Equação 3, respectivamente.

$$LOD = \frac{3,3 \times s}{S} \quad \text{Equação 2}$$

$$LOQ = \frac{10 \times s}{S} \quad \text{Equação 3}$$

Nas Equações 2 e 3 o  $s$  significa a estimativa de desvio padrão dos sinais analíticos do controle e  $S$  significa o coeficiente angular (slope) das curvas analíticas. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para o LOD e LOQ.

**Tabela 10.** Valores de limite de detecção e quantificação determinados por ICP-MS.

<i>Elemento</i>	<i>Massa</i>	<i>LOD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>LOQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>
Al	27	491	1489
Cd	111	0,20	0,62
Co	59	0,32	0,97
Cr	50	8,2	24,9
Cu	63	2,3	7,0
Pb	208	0,7	2,1
Zn	66	29,4	89,2

### 5.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS RECUPERÁVEL DE METAIS (MTR) PELO MÉTODO USEPA 3050B

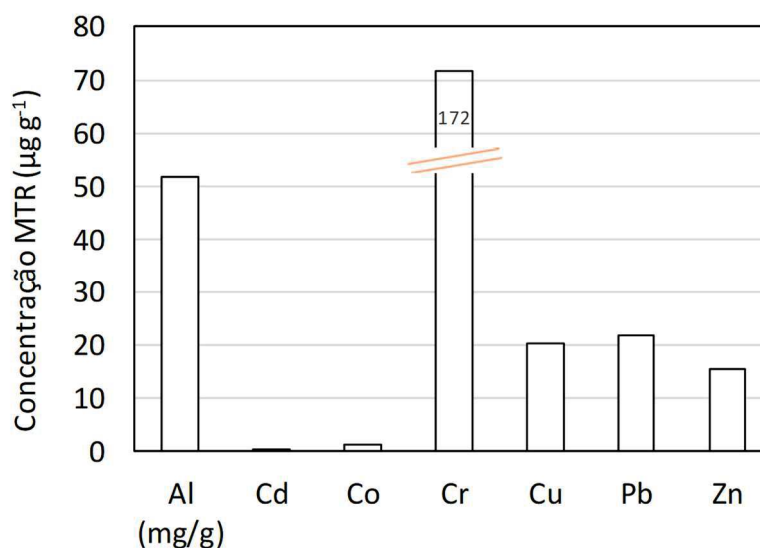
De acordo com o CONAMA 420/2009, a metodologia para extração de substância inorgânica de amostras de solo deve ser a USEPA 3050 ou 3051, ou então suas variações. Neste trabalho, a metodologia escolhida foi a USEPA 3050b, que envolve um procedimento convencional de abertura de amostra em sistema aberto. Assim, a amostra sólida foi convertida em solução com a extração dos analitos de interesse empregando fonte de aquecimento na presença de ácido nítrico, clorídrico e peróxido de hidrogênio. As concentrações totais extraíveis das espécies metálicas, ou também chamada de pseudo totais, foram determinadas por ICP-MS. Neste caso, não é realizado a abertura total da amostra, pois os elementos metálicos ligados às estruturas de silicatos não são extraíveis. Contudo, os metais ligados a fase mineralógica de silicato não são móveis no ambiente e não poderão causar efeitos tóxicos (Dahmer; Soares, 2018). A Tabela 11 mostra os resultados obtidos com a extração de espécies metálicas empregando método USEPA 3050b e determinação por ICP-MS.

**Tabela 11.** Resultados obtidos dos teores pseudo totais (MTR) com a extração de espécies metálicas empregando método USEPA 3050b e determinação por ICP-MS.

<i>Espécie Metálica</i>	<i>Concentração )</i>
Al <sup>27</sup>	52 ± 9,95 mg g <sup>-1</sup>
Cd <sup>111</sup>	0,06 ± 0,01 µg g <sup>-1</sup>
Co <sup>59</sup>	1,4 ± 0,10 µg g <sup>-1</sup>
Cr <sup>50</sup>	172 ± 13 µg g <sup>-1</sup>
Cu <sup>63</sup>	20 ± 1,4 µg g <sup>-1</sup>
Pb <sup>208</sup>	22 ± 7,2 µg g <sup>-1</sup>
Zn <sup>66</sup>	15 ± 4,4 µg g <sup>-1</sup>

Conforme os dados observados na Tabela 11, os teores pseudo totais recuperáveis variaram de 0,06 (Cd) µg g<sup>-1</sup> a 52 mg g<sup>-1</sup> (Al) para o solo coletado em região próxima ao Rio Cará-Cará. Para uma melhor visualização dos dados, a Figura 5 mostra as concentrações totais recuperáveis.

**Figura 5.** Concentrações de metais extraíveis pelo método USEPA 3050 e determinação por ICP-MS para amostra de solo do Rio Cará-Cará. As concentrações estão apresentadas em µg g<sup>-1</sup> para os metais, com exceção do Al que a concentração está apresentada na forma de mg g<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Na Figura 5 observa-se também que as concentrações totais seguiram uma relação Al >> Cr >> Pb ≥ Cu ≥ Zn >> Co > Cd. As altas concentrações de Al podem ser justificadas pelo tipo de solo que é rico em Al e Fe. Destaca-se o Cr frente aos outros elementos, exceto o Al, devido a concentração elevada. Nos resultados obtidos com a difratometria de raio-X (Tabela 9), os teores dos metais analisados seguiram a

seguinte ordem: Al>> Cr>Pb< Zn. Portanto, pode-se observar uma relação similar ao teor total extraído determinado. Por exemplo, a concentração de Pb para esse trabalho foi similar ao estudo de Nakadi (2011) para solos de Ribeirão Preto, São Paulo. As concentrações determinadas variaram entre 6,44 e 19  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

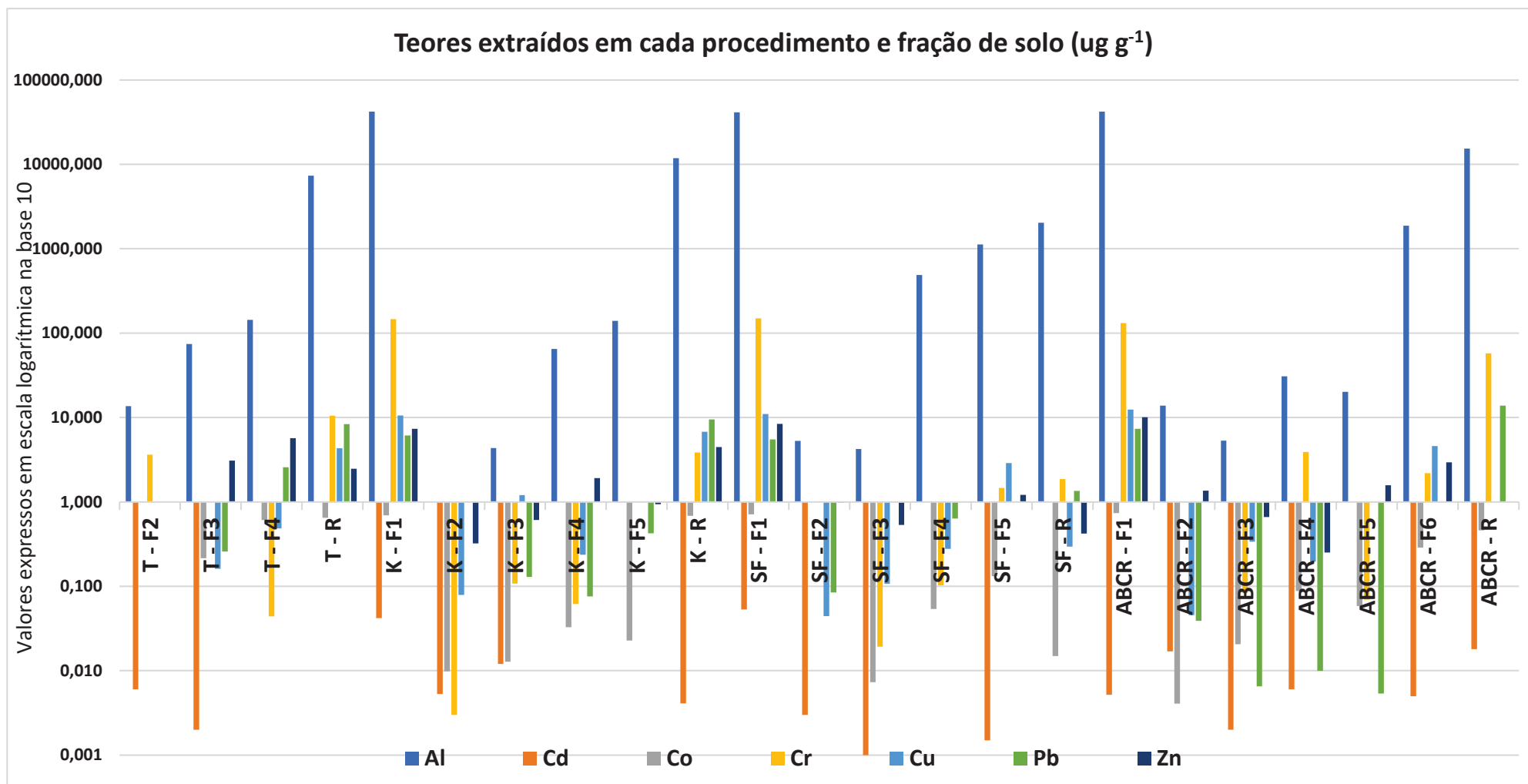
É interessante relacionar as concentrações dos metais nesta amostra do solo (Tabela 11, Figura 5) com os valores orientadores de qualidade do solo em relação a presença de substâncias químicas descritas pela Resolução CONAMA 420 (2009). Na resolução constam os valores de prevenção (VPs) que são baseados em ensaios de fitotoxicidade ou avaliação de risco ecológico. Os valores VPs para solo do CONAMA são 1,3; 25; 75; 60; 72 e 300  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cd, Co, Cr, Cu, Pb, e Zn, respectivamente. Para Al a resolução não apresenta valores orientadores desse metal no solo, pois é um macroelemento natural de muitos tipos de solo. Comparando com os dados da Tabela 11 com os valores de VPs, observa-se que as concentrações determinadas no Rio Cará-Cará estão dentro dos limites de prevenção, com exceção do Cr. A concentração de Cr na amostra de solo estudada se enquadra no quesito de investigação agrícola (teor de referência em torno de 150  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Os valores de investigação (VI) são as concentrações das substâncias determinadas no solo que acima do valor estipulado, existem riscos potenciais à saúde humana, considerando uma exposição crônica. Portanto, para melhor compreender o comportamento e os riscos da presença de espécies metálicas no solo do Rio Cará-Cará, é necessário conhecer a partição dos mesmos em frações específicas. Apenas a concentração total ou parcialmente total não é possível avaliar a biodisponibilidade e o comportamento dos mesmos no solo. Dessa forma, a partição dos íons metálicos no solo Cará-Cará foi avaliada através de procedimento de extração sequencial.

#### 5.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NA AMOSTRA DE SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ

Neste trabalho foi avaliado quatro diferentes procedimentos para extração sequencial do Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, e Zn em amostra de solo do Rio Cará-Cará. Nesses procedimentos foram utilizados diferentes extratores, diferentes concentrações, diferentes proporções entre solo e extrator, e diferentes frações. Não existe nenhum procedimento considerado padrão para extração sequencial, dessa

forma optou-se por avaliar os mais diversos procedimentos. Os procedimentos foram denominados como MT, MK, MSF e MABCR. A Tabela 12 mostra as concentrações determinadas para cada fração, cada procedimento e espécie metálica. E a seguir as discussões mais detalhadas vão ser realizadas, devido a quantidade de dados apresentados na tabela 12.

Figura 6. Teores extraídos em cada procedimento e fração de solo.



Fonte: O autor

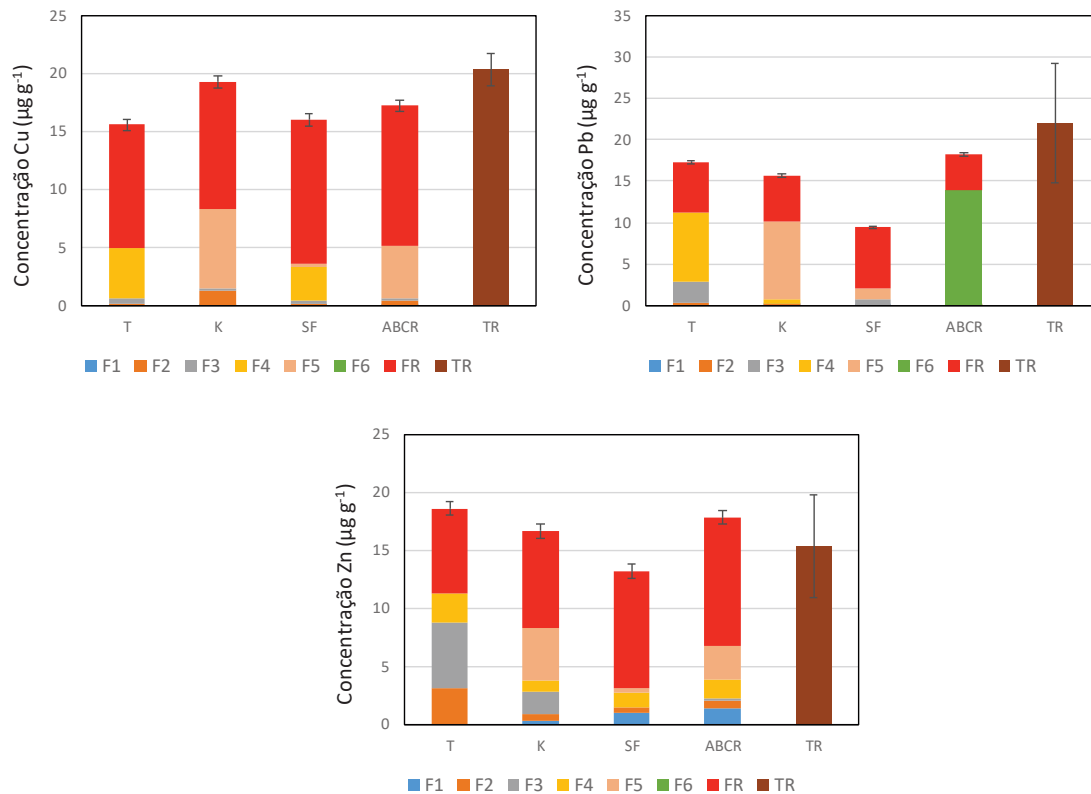
**Tabela 12.** Concentração dos metais determinados em diferentes tipos de metodologia de extração sequencial. Concentrações em cada fração na forma de  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Frações	Al		Cd		Co		Cr		Cu		Pb		Zn	
	Conc.	D P.	Conc.	D P.	Conc.	DP.	Conc.	DP.	Conc.	DP.	Conc.	DP.	Conc.	DP.
<b>T – F1</b>	14	1	0,006	0,002	-	-	3,6	0,5	-	-	-	-	-	-
<b>T – F2</b>	74	1	0,002	0,001	0,216	0,003	-	-	0,16	0,04	0,26	0,02	3,09	0,05
<b>T – F3</b>	143,2	0,4	-	-	0,610	0,003	0,044	0,005	0,486	0,007	2,57	0,02	5,7	0,7
<b>T – F4</b>	7346	23	-	-	0,647	0,002	10,5	0,6	4,3	0,03	8,37	0,059	2,5	0,1
<b>T – R</b>	42149	2264	0,042	0,005	0,70	0,05	147	9	10,6	0,5	6,1	0,3	7,4	0,6
<b>K – F1</b>	-	-	0,005	0,001	0,0100	0,0004	0,0030	0,0005	0,079	0,03	0,034	0,01	0,32	0,03
<b>K – F2</b>	4,3	0,2	0,012	0,002	0,013	0,001	0,11	0,06	1,21	0,097	0,129	0,006	0,61	0,06
<b>K – F3</b>	65	9	-	-	0,033	0,001	0,062	0,007	0,24	0,02	0,076	0,003	1,92	0,02
<b>K – F4</b>	140	4	-	-	0,023	0,003	-	-	-	-	0,43	0,02	0,9	0,5
<b>K – F5</b>	11810	212	0,004	0,001	0,683	0,005	3,8	0,8	6,78	0,080	9,5	0,1	4,5	0,2
<b>K – R</b>	41382	665	0,053	0,005	0,71	0,02	149	5	10,97	0,06	5,49	0,09	8,4	0,4
<b>SF – F1</b>	5,3	0,9	0,003	0,002	-	-	-	-	0,044	0,006	0,084	0,008	0,99	0,07
<b>SF – F2</b>	4	6	0,001	0,001	0,007	0,002	0,019	0,004	0,11	0,07	-	-	0,53	0,06
<b>SF – F3</b>	489	10	-	-	0,054	0,006	0,103	0,09	0,28	0,03	0,64	0,01	-	-
<b>SF – F4</b>	1120	18	0,015	0,006	0,131	0,003	1,5	0,4	2,89	0,05	-	-	1,2	0,2
<b>SF – F5</b>	2032	9	-	-	0,015	0,003	1,9	0,13	0,30	0,01	1,35	0,07	0,42	0,09
<b>SF – R</b>	42240	696	0,052	0,002	0,74	0,02	131	14	12,4	0,3	7,33	0,09	10,1	0,2
<b>ABCR – F1</b>	13,8	0,6	0,017	0,007	0,004	0,004	-	-	0,045	0,008	0,039	0,003	1,36	0,03
<b>ABCR – F2</b>	5,3	0,3	0,002	0,004	0,021	0,007	0,08	0,01	0,3	0,2	0,007	0,01	0,7	0,1
<b>ABCR – F3</b>	30,8	0,2	0,006	0,002	0,088	0,005	3,9	0,2	0,20	0,06	0,010	0,001	0,25	0,02
<b>ABCR – F4</b>	20	2	-	-	0,058	0,005	0,070	0,0098	-	-	0,005	0,002	1,6	0,2
<b>ABCR – F5</b>	1866	55	0,005	0,0005	0,29	0,01	2,2	0,6	4,6	0,2	-	-	3,0	0,5
<b>ABCR – F6</b>	15370	2	0,018	0,007	0,46	0,02	58	2	-	-	13,9	0,1	-	-
<b>ABCR – R</b>	43378	7520	0,020	0,007	0,82	0,01	131	1	12,0	0,2	4,4	0,1	11,1	0,4

( - ) concentrações não detectadas, formas inferiores aos valores do limite de detecção.







Fonte: O autor

Na Figura 7, observa-se que, independentemente do método utilizado na extração sequencial do Al, Cr e Zn do solo do Cará-Cará, maiores concentrações foram determinadas na extração da fração residual (FR). Portanto, apesar das altas concentrações de Al do solo, a sua forma no solo é pouco lábil/trocável. Além disso, destaca-se a concentração de Al e Cr determinada na fração F6 do método adaptado BCR (ABCR), que indica que Al e Cr estão ligados a óxido de ferro cristalino, resultados semelhantes também foram observados por Da Costa, 2017.

Para o Cd, nota-se na Figura 7 que foram determinadas maiores concentrações na fração residual para todos os métodos utilizados, com exceção do método ABCR. No método ABCR as maiores concentrações de Cd foram determinadas na fração F6, que corresponde a fração do metal ligado a óxido de ferro cristalino e na fração residual (FR), onde no trabalho de Daniel e colaboradores de 2019, apresentou resultados correlatos.

Para o Co (Figura 7), nota-se concentrações superiores foram extraídas na fração residual para todos os métodos. Contudo, nos métodos de Tessier e Keller, concentrações mais elevadas de Co também foram determinadas nas frações

associadas a fase orgânica, F4 e F5, respectivamente. Assim, nesse caso, processos de degradação da matéria orgânica principalmente por atividades antrópicas, podem liberar esse metal, tornando-se mais biodisponível.

Sobre a extração sequencial do Cu, observa-se que as maiores concentrações se encontram na fração residual (FR) para todos os métodos avaliados. Para os métodos de Tessier (T) e Keller (K), concentrações elevadas também foram observadas para as frações F4 e F5, respectivamente. Portanto, além da fração residual, o Cu está ligado a matéria orgânica. Para os métodos de Salomons e Fornstner (SF) e adaptação BCR (ABCR), concentrações significativas de Cu foram determinadas na fração F4 e F5, que corresponde a fração moderadamente redutível e ligado a óxido de ferro pouco cristalino, respectivamente, condizente com da Costa, 2017.

Nota-se na Figura 7, um comportamento diferente na extração do Pb, em relação a outros elementos. As concentrações mais elevadas não estão relacionadas com a fração residual (FR) para a maioria dos métodos avaliados. Para os métodos T e K, pode-se afirmar maiores concentrações das fases ligadas a matéria orgânica. Para o método ABCR, a fração com maior teor de Pb foi a F6, que indica o Pb ligado a óxido de ferro cristalino, onde também foi observado por da Costa, 2017 comportamento semelhante.

Na Figura 7, também pode-se comparar as concentrações determinadas dos íons metálicos obtidos em cada extração sequencial e a concentração total recuperável, obtida com método USEPA 3050b. Para realizar essa comparação, foi necessário realizar o balanço de massa (BM) para cada método de extração sequencial. Ou seja, a concentração obtida de espécie metálica para cada fração, de um determinado método, é somada. Os resultados obtidos para cada balanço de massa é mostrado na Tabela 13.

**Tabela 13.** Comparação entre os teores pseudo totais (MTR) dos metais determinados por digestão ácida e o balanço de massa calculada com as frações obtidas nos métodos de extração sequencial.

<b>Procedimento</b>	<b>T</b>	<b>K</b>	<b>SF</b>	<b>ABCR</b>
<b>Al pseudo total (mg g<sup>-1</sup>)</b>	52	52	52	52
<b>B.M. Al (mg g<sup>-1</sup>)</b>	49,7	53,4	45,9	60,7
<b>Recuperação (%)</b>	96	103	88	114
<b>Cd pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	0,063	0,063	0,063	0,063
<b>B.M. Cd (µg g<sup>-1</sup>)</b>	0,050	0,074	0,071	0,068
<b>Recuperação (%)</b>	79	119	114	108
<b>Co pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	1,4	1,4	1,4	1,4
<b>B.M. Co (µg g<sup>-1</sup>)</b>	2,2	1,5	0,94	1,7
<b>Recuperação (%)</b>	151	102	66	121
<b>Cr pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	172	172	172	172
<b>B.M. Cr (µg g<sup>-1</sup>)</b>	161	153	135	195
<b>Recuperação (%)</b>	94	89	79	114
<b>Cu pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	20	20	20	20
<b>B.M. Cu (µg g<sup>-1</sup>)</b>	15,6	19	16	17,2
<b>Recuperação (%)</b>	77	95	79	85
<b>Pb pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	22	22	22	22
<b>B.M. Pb (µg g<sup>-1</sup>)</b>	17,3	15,9	9,4	18,3
<b>Recuperação (%)</b>	79	71	43	83
<b>Zn pseudo total (µg g<sup>-1</sup>)</b>	15	15	15	15
<b>B.M. Zn (µg g<sup>-1</sup>)</b>	18,6	16,7	13,2	17,9
<b>Recuperação (%)</b>	121	109	86	116

Na Tabela 13 observa-se que considerando que a concentração pseudo total dos metais, obtida pelo método USEPA 3050b, é a concentração máxima. Considera-se uma recuperação adequada de 70 a 120% (Carvalho *et al.*, 2010), no entanto, devido à complexidade da matriz e as inúmeras etapas dos procedimentos de extração sequencial, as porcentagens de recuperação dos procedimentos foram consideradas adequadas para todos os elementos.

Conforme Tabela 13, as recuperações foram adequadas e variaram de 88 % (SF) a 114% (ABCR) para o Al, e de 79 % (T) a 119 % (K) para o Cd, respectivamente. As recuperações para todos os métodos avaliados também foram adequadas para Cr, Cu e Zn. Os valores variaram de 79 % (SF) a 114 % (ACBR) para Cr; de 77 % (T) a 95 % (K) para o Cu e de 86 % (SF) a 121 % (T) para o Zn, respectivamente.

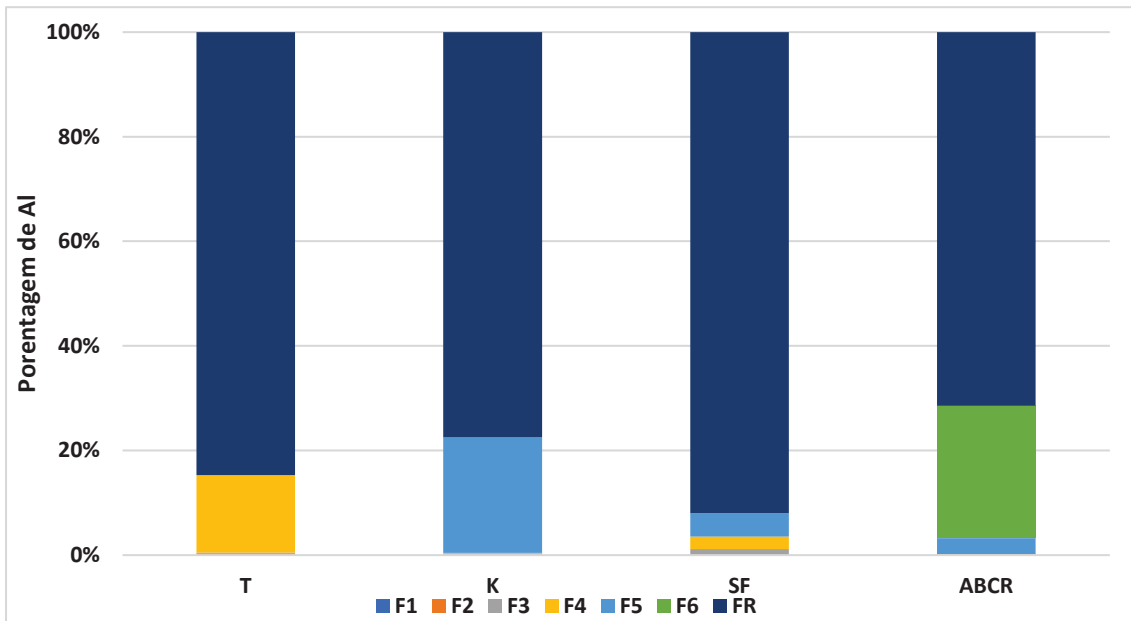
Para o Co, nota-se na Tabela 13 que as recuperações estão na faixa de 66 % (SF) a 151% (T). Neste caso, pode-se observar que apenas os métodos de Keller (K) e o adaptado BCR (ABCR) apresentaram recuperações esperadas. Para o Pb, as recuperações variam entre 43 % (SF) e 83 % (ABCR) e apenas o método de SF não está destros da recuperação adequada.

De modo em geral, pode-se considerar que as recuperações estão adequadas para os procedimentos estudados. Os resultados obtidos pelos métodos podem ser distintos, pois utilizam condições diferentes em cada etapa da extração, influenciando no resultado final.

## 5.5 FRACIONAMENTO DOS METAIS NA AMOSTRA DE SOLO DO RIO CARÁ-CARÁ

Considerando que o BM é adequado, calculou-se a porcentagem dos metais em cada fração em função do BM e está apresentada nas Figuras 8 a 14.

**Figura 8.** Distribuição de Al nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.

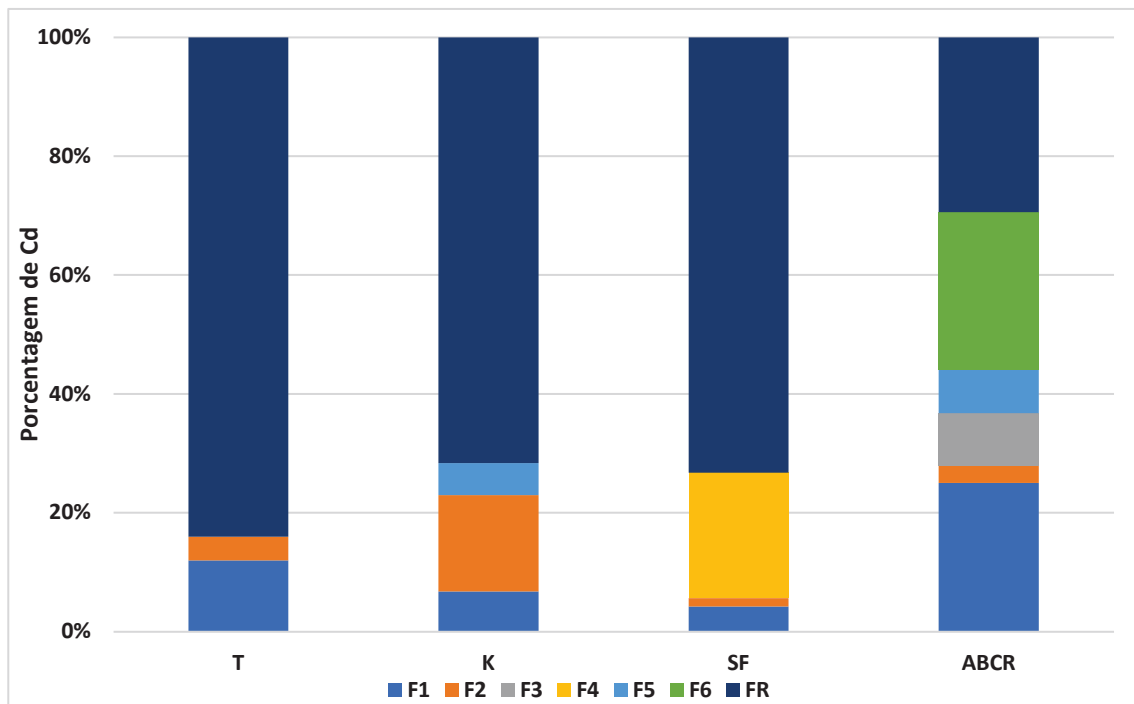


Fonte: O autor

Na Figura 8, nota-se que para todas as metodologias, o Al nas frações residuais (FR) foram superiores que as outras frações com valores variando de 71,5% a 92% do total extraído no método. Para extração significativa do Al foi necessário utilizar extratores fortes como HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando uma baixa mobilidade do Al do solo, pois o Al está incorporado com as estruturas cristalinas presentes no solo. Portanto, alterações como pH, força iônica, matéria orgânica dissolvida, potencial redox no solo do Rio Cará-Cará apresentam baixa capacidade de afetar os processos de sorção e adsorção. Os métodos T e K indicaram que o Al pode estar ligados a

matéria orgânica do solo, com valores de 15% (F4) e 22% (F5), respectivamente. Sob condições óxicas, a matéria orgânica do solo pode ser degradada (Leite, 2004), removendo o alumínio dessa fase. Com relação aos métodos SF e ABCR, nota-se uma porcentagem do Al ligado a óxidos de ferro e manganês (4-25%). Assim, alterações no potencial redox (condições redutíveis) podem desorver o Al, liberando para o meio.

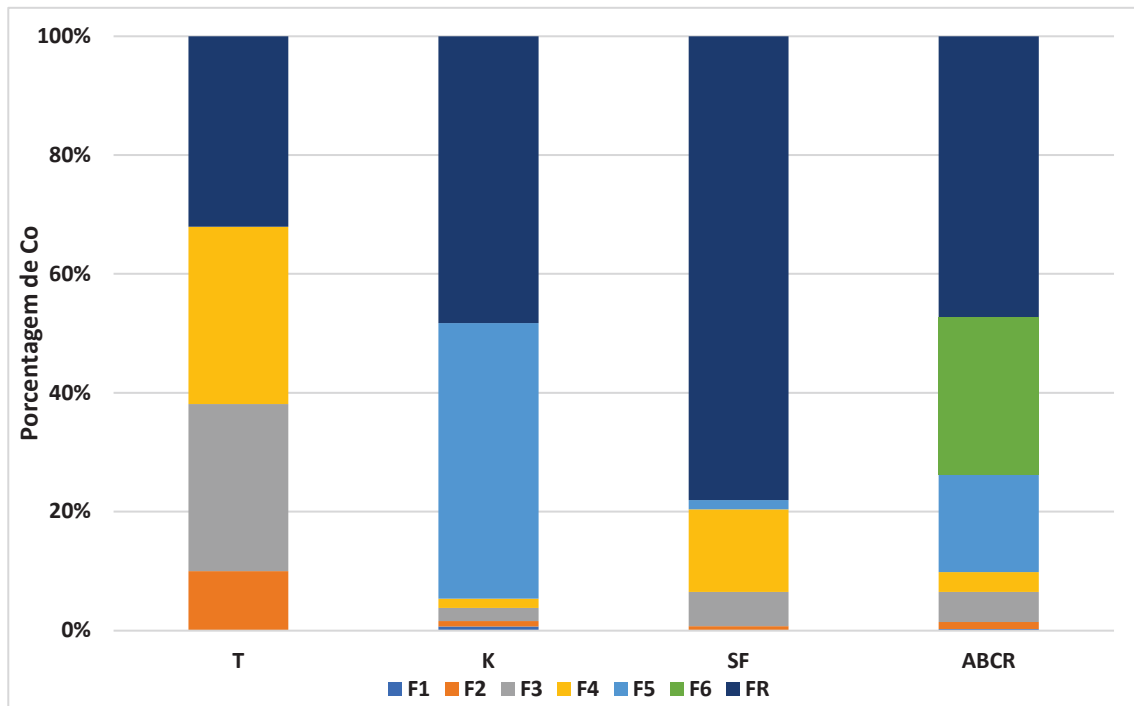
**Figura 9.** Distribuição de Cd nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.



Fonte: O autor

Pode-se observar na Figura 9, que com exceção para a metodologia ABCR, o Cd se apresenta majoritariamente nas frações residuais, com porcentagens entre 72% a 84%, apontando que está junto às estruturas cristalinas do solo. No entanto, para a metodologia ABCR, este está mais distribuído entre as frações, mas dando destaque na presença de 25% (F1) e 3% (F2) que são onde os metais se encontram na forma lábil, podendo isso ser indicativo de que sua origem seja por atividades antrópicas e dependendo das condições do ambiente pode disponibilizar esse elemento (De Souza, 2009). Isso também vale para as demais metodologias, onde nas frações F1 e F2 que no somatório ficaram em torno de 6-23%, porcentagens relevantes para essas frações.

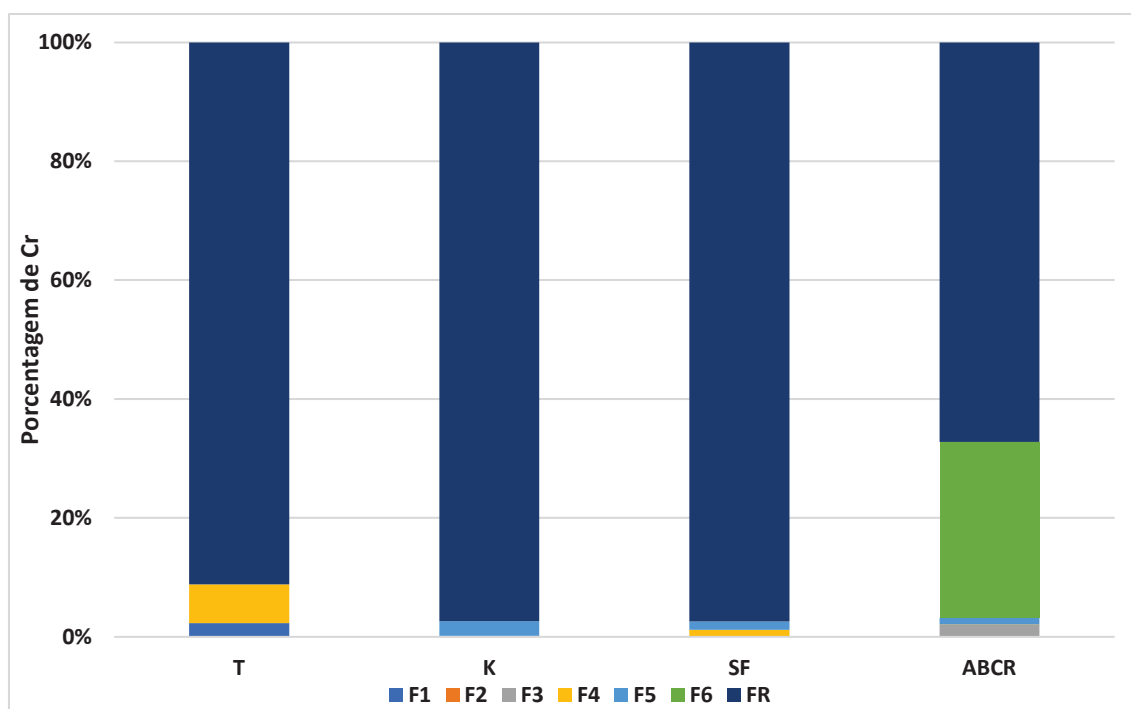
**Figura 10.** Distribuição de Co nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.



Fonte: O autor

Para o Co, observa-se na Figura 10, que de forma geral sua maior parte não está na fração residual, mas sim agregado aos óxidos de Fe e Mn, bem como a matéria orgânica, com porcentagens no somatório dessas frações ficando entre 20-58%. Vale ressaltar que na metodologia SF, o Co se apresentou em maior parte na fração residual (78%), mas que ainda tem porcentagens significativas nas frações ligado a matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn, o que em condições óxicas ou alterações no potencial redox podem disponibilizar esse metal.

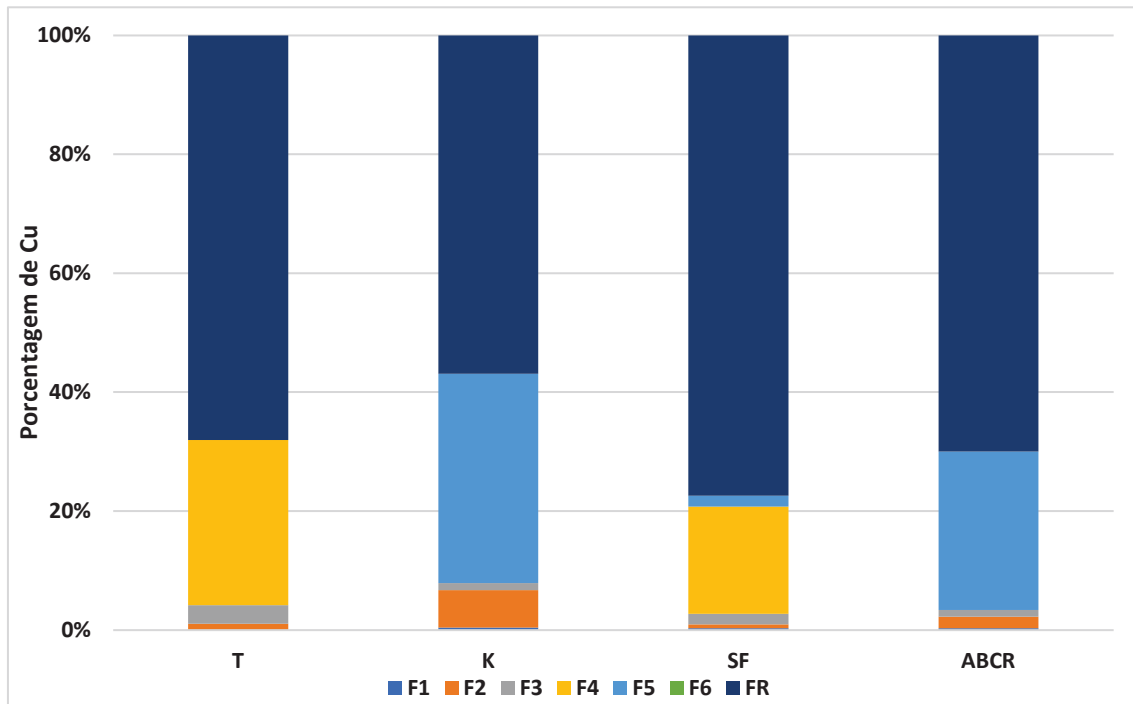
**Figura 11.** Distribuição de Cr nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.



Fonte: O autor

Teve-se altos valores pseudo totais para o Cr no solo estudado, contudo como pode ser observado na Figura 11, o mesmo se encontrou predominantemente na fração residual (93-97%), com exceção para a metodologia ABCR onde apresentou uma porcentagem um pouco menor em relação as demais (67%), mas ainda assim em maior parte nessa fração. Também nesta metodologia apresentou porcentagem significativa para esse metal na fração do metal ligado a óxidos de Fe e Mn (30%), no entanto se justifica que nesta metodologia, para essa fração se utiliza como extrator HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, onde mesmo não sendo concentrado, ainda sim é considerado um extrator forte. Tudo isso indica que mesmo apresentando valores pseudo totais altos, o Cr dificilmente será disponibilizado, pois está integrado as estruturas cristalinas presentes no solo (Rocha, 2021).

**Figura 12.** Distribuição de Cu nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.

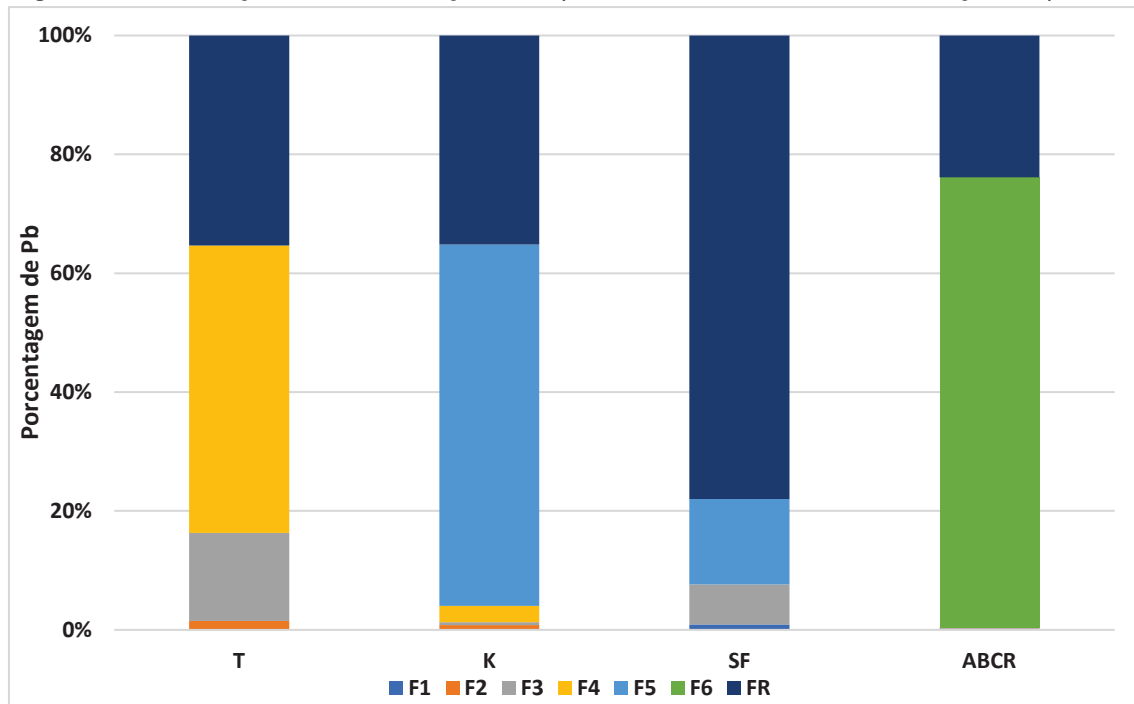


Fonte: O autor

Assim como na maioria dos metais mencionados até aqui, o Cu também está de forma prevaiente na fração residual (57-77%), como pode ser visto na Figura 12, indicando também que em sua maior parte está imobilizado. Mas vale mencionar que apresenta porcentagem relevante ligado a óxidos de Fe e Mn para as metodologias SF e ABCR (18 e 27% respectivamente) e ligados a matéria orgânica para as metodologias T e K (28% e 35% respectivamente). Dessa forma, também como citado, alterações no potencial redox, bem como em condições anóxicas, esse elemento pode ser disponibilizado (Jardim, 2014).



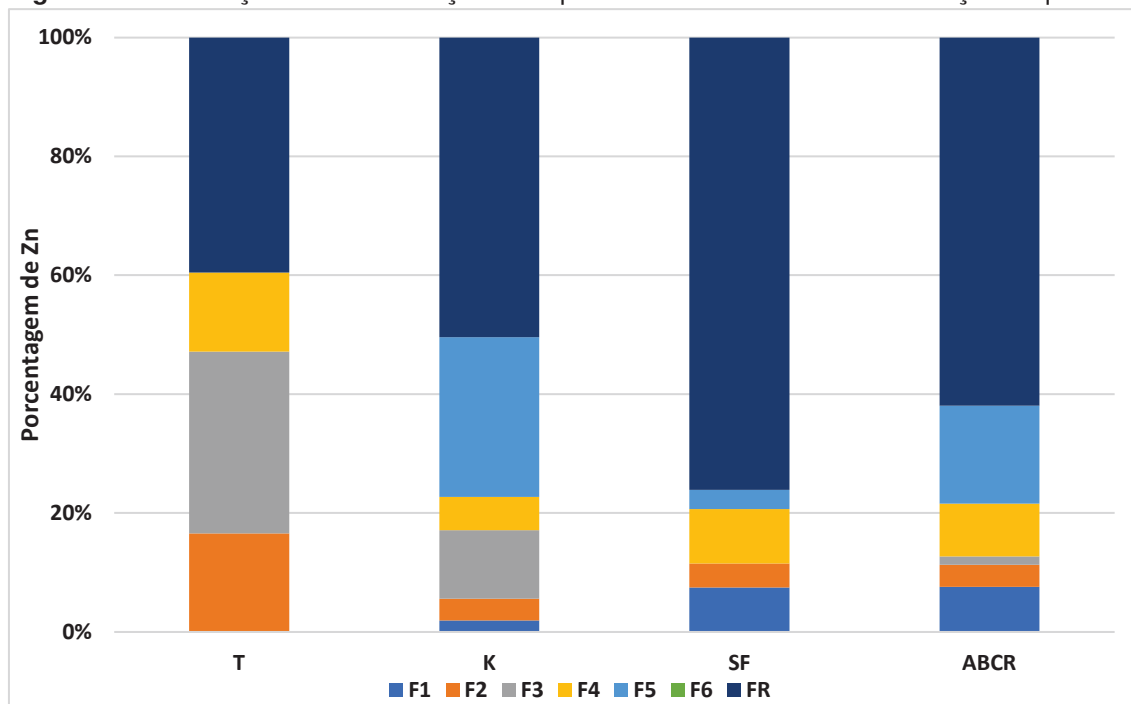
**Figura 13.** Distribuição de Pb nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.



Fonte: O autor

O Pb por sua vez demonstra uma certa discrepância entre as metodologias conforme demonstra a Figura 13, onde para as metodologias T e K esse metal se apresenta em maior parte ligado a matéria orgânica (48% e 61% respectivamente), mas com valores significativos também para a fração residual (35% para ambas). Já para a metodologia SF o Pb está em maior parte na fração residual (78%), com um percentual significativo de 14% ligado a matéria orgânica. E na metodologia ABCR apresentou maior percentual ligado a óxidos de Fe e Mn (75,8%), com percentual significativo de 23,8% na fração residual, indicando que mais de 99% do metal está nessas frações. No entanto, como na maioria das metodologias foi observado valores predominantes ou significativos do Pb ligado a matéria orgânica, uma vez que o mesmo tem afinidade por esta (Liu *et al.*, 2023), assim vale citar que em condições onde a matéria orgânica seja degradada (Leite, 2004), existe a possibilidade desse metal se disponibilizar.

**Figura 14.** Distribuição de Zn nas frações dos procedimentos utilizados na extração sequencial.



Fonte: O autor

Já na Figura 14, é possível observar que o Zn se apresenta em maior parte na fração residual (40-76%). No entanto, temos porcentagens significativas nas demais frações em todas as metodologias, onde podemos destacar principalmente as frações F1 e F2 nas quais o metal se encontra de forma lábil. Assim no somatório dessas frações temos porcentagens variando de 5,61% a 16,6%, o que demonstra a presença desse metal em condições de fácil mobilidade e assim podendo estar disponível (De Souza, 2009).

De acordo com os dados das Figuras 8 a 14, nota-se que os metais se encontram majoritariamente na fração residual (FR), indicando uma baixa mobilidade no solo.

De modo geral, com exceção do Pb, os metais encontram-se em formas pouco lábeis e biodisponíveis no solo do Rio Cará-Cará. Vale ressaltar que mesmo não estando de forma majoritária, temos o Cd e o Zn, com porcentagens significativas nas frações F1 e F2 das metodologias, as quais apontam grande mobilidade do metal no solo.

Para melhor avaliar os procedimentos adotados de extração sequencial, foram realizadas comparações para o mesmo tipo de extrator, independente da fração avaliada.

## 5.6 METAIS NA FRAÇÃO LÁBIL DO SOLO

A fração lábil das espécies metálicas no solo podem ser denominadas nas diversas metodologias de extração sequencial como solúvel e trocável. Normalmente, a fração solúvel é obtida com o uso de água como extrator e a fração trocável é obtida com os extratores de sais solúveis. A fração lábil pode ser alterada facilmente por mudanças na composição iônica do meio e que pode afetar a sorção e dessorção de espécies metálicas no solo. Assim, os íons metálicos que podem ser dessorvidos do solo ficam disponíveis na água intersticial, facilitando a interação com a biota.

Neste trabalho, as frações lábeis correspondem a F1 (trocável) para o método de Tessier - T), F1 (solúvel) e F2 (trocável) pelo método Keller-K), F1 (trocável) pelo método Salomons e Forstner – SF, e F1 (solúvel trocável) e F2 (adsorvido fracamente na superfície do método adaptação BCR – ABCR). Na Tabela 14 encontram-se informações sobre os extratores e as porcentagens dos íons metálicos obtidos em função do balanço de massa do método avaliado.

**Tabela 14.** Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para os metais correspondente as frações lábeis (solúveis e trocáveis).

	<i>Fração</i>	<i>Extrator</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Cd (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
<b>T</b>	1	1 mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	<b>0,03</b>	<b>12</b>	<b>ND</b>	<b>2,31</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
	1	H <sub>2</sub> O	ND	7	0,68	ND	0,41	ND	1,94
<b>K</b>	2	0,1 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub>	0,01	16	0,88	0,07	6,26	0,83	3,66
	1+2		<b>0,01</b>	<b>23</b>	<b>1,56</b>	<b>0,07</b>	<b>6,67</b>	<b>0,83</b>	<b>5,60</b>
<b>SF</b>	F1	1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	<b>0,01</b>	<b>4</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>0,27</b>	<b>0,89</b>	<b>7,47</b>
	F1	1 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0,02	25	0,23	ND	0,26	0,21	7,60
<b>ABCR</b>	F2	1 mol L <sup>-1</sup> NaCH <sub>3</sub> COO	0,01	3	1,21	0,04	1,97	0,04	3,70
	F1 + F2		<b>0,03</b>	<b>28</b>	<b>1,44</b>	<b>0,04</b>	<b>2,23</b>	<b>0,25</b>	<b>11,30</b>

ND = não determinado

**Tabela 15.** Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a carbonatos no solo.

	<i>Fração</i>	<i>Extrator</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Cd (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
<b>T</b>	F2	Tampão acetato (1 mol L <sup>-1</sup> )	<b>0,15</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1,5</b>	<b>17</b>
<b>SF</b>	F2	Tampão acetato (1 mol L <sup>-1</sup> )	<b>0,01</b>	<b>1,4</b>	<b>0,7</b>	<b>0,01</b>	<b>0,7</b>	<b>0</b>	<b>4</b>

A Tabela 14 mostra que para o Al, as porcentagens de metal lábil para as metodologias variaram de 0,01 % a 0,03%, indicando a baixíssima labilidade do Al nesta amostra de solo, pois representa menos que 1% do teor total extraído.

Para o Cd, nota-se na tabela uma maior variabilidade dos resultados em função dos tipos de extratores, pois as porcentagens variaram de 4 % a 28%. As maiores porcentagens foram obtidas para o método ABCR, pois foram utilizadas duas soluções salinas ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Assim, o Cd se apresenta de uma forma mais lábil (móvel) em relação ao Al.

Para o Co e Cr, as porcentagens da fração mais móvel na amostra variaram de 0 % (concentração determinada abaixo do LOQ) a 1,6 % e de 0 % a 2,3 %, respectivamente. Esses resultados indicam a possibilidade de que mudanças na composição iônica do solo não alteram a adsorção do cobalto e cromo no solo.

Com relação ao Cu, a fração lábil determinadas nas diversas metodologias de extração variam de 0 % a 6,7% em relação ao teor total extraído. Portanto, dependendo das etapas e do tipo de extrator, o Cu pode ser facilmente dessorvido do solo, indicando maior labilidade e mobilidade desse elemento no solo.

Para o Pb, nota-se na Tabela 14 que as frações mais móveis variaram de 0 % a 0,89 % do teor total extraído. Portanto, a labilidade é menor que 1 %, indicando que é um elemento que dificilmente uma mudança na composição iônica do meio (água intersticial) irá ser capaz de dessorver o metal da fase sólida.

As porcentagens de Zn lábil variaram de 0 % a 11,30 %. As maiores porcentagens foram obtidas para o método ABCR, que emprega duas etapas de extração com soluções salinas de diferentes composições.

É evidente as maiores porcentagens de Cd e Zn lábil. O Cd foi extraído pelas metodologias que combinam duas extrações, K e ABCR. Para Zn, a metodologia SF também extraiu porcentagem expressiva. A metodologia K extraiu boa porcentagem de Cu, mas as demais não apresentaram o mesmo resultado. Para os demais metais as porcentagens ficaram abaixo de 2,5%.

O procedimento MSF utilizou uma solução de acetato e foi a menor porcentagem de extração do Cd, já para Zn foi onde apresentou melhores resultados. Portanto, a composição e a quantidade de etapas podem influenciar na avaliação da especiação dos metais no solo. Comparando as extrações com soluções de acetato, nota-se que a F1 do MSF e F2 do método MBCR, a porcentagens de Cd lábil foram 4

e 3% do total, onde para Zn foram 7,5 e 4%, respectivamente. Portanto, as soluções com acetato se fizeram pouco eficientes na extração de Cd, mas para Zn se fizeram significativas, sendo possível dizer que a eficiência do extrator varia de acordo com o metal estudado. Dessa forma também explica a porcentagem relevante extraída de Cu pela K, onde foi a única em que se utilizou do extrator nitrato de sódio.

## 5.7 METAIS LIGADOS A CARBONATOS NO SOLO

A fração denominada como ligada a carbonatos se refere a forma que os íons metálicos estão fracamente adsorvidos na superfície de partículas sólidas do solo, provavelmente através de interações eletrostáticas, proveniente da presença de cargas nas partículas do solo. Quando o elemento apresenta uma quantidade significativa associado com íons carbonatos, indica que alterações na sua disponibilidade e mobilidade podem ocorrer devido a mudanças de pH do meio. Essa fração foi determinada na extração sequencial como segunda fração (F2) dos métodos de Tessier (MT) e de Salomons e Forstner (MSF). As outras metodologias avaliadas não consideram essa fração e não possuem extratores específicos. A comparação dos resultados obtidos para a fração ligada a carbonatos no solo do Cará-Cará está apresentada na Tabela 15.

Para esta fração (F2), as porcentagens foram inferiores a 5% do teor total extraído para Al, Cd, Cr, Cu e Pb. Já para Co e Zn, a metodologia de Tessier apresentou valores expressivos ficando em torno de 10% para Co e 17% para Zn, respectivamente.

Visto que os extratores utilizados em ambas as metodologias (T e SF) são os mesmos, nota-se uma diferença nas porcentagens obtidas de acordo com a Tabela 15. Essas diferenças podem estar relacionadas com a etapa anterior a F2 dos dois métodos. De modo geral, nota-se maiores porcentagens para a F2 pelo método de Tessier, que empregou uma solução de cloreto de magnésio na extração da F1. No método SF, a F1 foi extraída com acetato de amônio.

## 5.8 METAIS LIGADOS A ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS NO SOLO

A fração de metais ligado a óxidos em partículas de solo, indica uma forma menos disponível e relacionada com a fração mineralógica do solo. O processo de interação envolve sorção nas partículas de solo devido a presença de óxidos de ferro e manganês. Geralmente, nos métodos de extração sequencial é utilizada solução de cloridrato de hidroxilamina como extrator da fração ligada a óxidos de ferro e manganês. Essa fração é instável em condições anóxicas. Assim, nesse trabalho foi avaliado a fração T3 (Tessier - T), as frações F3 e F4 (Keller - K), as frações F3 e F4 (Salomons e Forstner - SF) e também as frações F4, F5 e F6 (Adaptação BCR - ABCR), respectivamente. A comparação dos resultados está apresentada na Tabela 16.

De acordo com os dados da Tabela 16, nota-se que as porcentagens de extração foram consideradas zero, pois os teores de alguns metais extraídos com hidroxilamina foram encontrados abaixo do limite de detecção (para Cd nas frações MT - F3; MK - F3 e F4; MSF - F3 e MABCR - F4), (para Co na fração MK - F4), (para Cr na fração MK - F4), (para Cu nas frações MK - F4 e MBCR - F4) e (para Zn na fração MSF - F3), indicando uma possível ineficiência desse extrator para alguns metais na fração ligada a óxidos de Fe e Mn. Nota-se que em todas as metodologias analisadas neste trabalho, em pelo menos uma das etapas para extração de metais ligados a óxidos de Fe e Mn, foi utilizado o extrator hidroxilamina.

É possível verificar que os metais que tiveram extrações abaixo do limite de detecção por hidroxilamina, tiveram valores expressivos nas extrações com tampão oxalato em MSF - F4 e MABCR - F5, mais uma vez indicando a possibilidade de variação de eficiência do extrator de acordo com o metal em estudo.

De acordo com Keller e Vedy 1994, a concentração de 1 mol L<sup>-1</sup> deste extrator é considerada muito específica para a extração de metais ligados a óxidos de Fe. Na metodologia de Keller observa-se que este utilizou hidroxilamina em duas etapas, onde variou a concentração deste reagente (0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1 mol L<sup>-1</sup>) justamente para buscar visualizar a proporção de metais ligados à óxido de Mn e ligados à óxidos de Fe respectivamente.

Interessante ressaltar que a MABCR, apresenta três etapas para extração de metais ligados a óxidos de Fe e Mn, e que essas três etapas são realizadas após a

fração de metais ligados à matéria orgânica, diferente das outras metodologias utilizadas neste trabalho, onde as extrações para metais ligados a matéria orgânica são após as etapas para metais ligados a óxidos de Fe e Mn.

Nesta fração ainda se utilizou mais reagentes, com capacidade de extração maior, reagente mais reativos e as porcentagens foram similares entre MSF (F4) e MBCR (F5 e 6).



**Tabela 16.** Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a óxidos de Fe e Mn no solo.

	<i>Fração</i>	<i>Extrator</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Cd (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
<b>T</b>	3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol L <sup>-1</sup> + CH <sub>3</sub> COOH 25% (v/v) + HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup>	<b>0,29</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>0,03</b>	<b>3,1</b>	<b>15</b>	<b>31</b>
	3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> + HNO <sub>3</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup>	0,12	0	2,24	0,04	1,22	0,49	11,48
<b>K</b>	4	NH <sub>2</sub> OH.HCl 1 mol L <sup>-1</sup> + CH <sub>3</sub> COOH 25% (v/v)	0,26	0	1,56	0	0	2,73	5,62
	3+4		<b>0,38</b>	<b>0</b>	<b>3,80</b>	<b>0,04</b>	<b>1,22</b>	<b>3,22</b>	<b>17,10</b>
	3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,07	0	5,73	0,08	1,74	6,75	0,00
<b>SF</b>	4	0,1 mol L <sup>-1</sup> de tampão oxalato	2,44	21,13	13,89	1,08	18,06	0,00	9,19
	3+4		<b>3,51</b>	<b>21,13</b>	<b>19,62</b>	<b>1,16</b>	<b>19,80</b>	<b>6,75</b>	<b>9,19</b>
	4	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,03	0	3,34	0,04	0	0,03	8,84
<b>ABCR</b>	5	0,2 mol L <sup>-1</sup> de tampão oxalato	3,08	7,35	16,45	1,13	26,62	0	16,53
	6	HCl 6 mol L <sup>-1</sup>	25,33	26,47	26,45	29,56	0	75,82	0
	4+5+6		<b>28,44</b>	<b>33,82</b>	<b>46,24</b>	<b>30,73</b>	<b>26,62</b>	<b>75,85</b>	<b>25,37</b>

## 5.9 METAIS LIGADOS À MATÉRIA NO ORGÂNICA

A interação entre os metais e matéria orgânica no solo pode ser considerada talvez a fração mais complexa de ser analisada, pois nela existe uma ampla quantidade de sítios ativos nas partículas sólidas, o qual se comporta como um sistema complexante natural. Esses sítios sofrem grande influência da variação do pH, pois com isso se definirá se estarão mais ou menos disponíveis para atrair os íons metálicos. Quando ocorre essa interação dos metais com a matéria orgânica que recobre as partículas sólidas do solo, forma-se complexos estáveis, por isso geralmente é difícil de se extrair o metal. Nesse caso, é necessário o uso de agentes extratores mais fortes que nas etapas anteriores, e por conta disso a maioria das metodologias deixam a etapa de extração dos metais ligados à matéria orgânica entre as últimas etapas (Silva, 2012).

A determinação dessa fração de metais ligados a matéria orgânica ocorre em todas as metodologias em uma etapa de extração, como pode ser observado na Tabela 17.

Nesta fração era esperado encontrar valores mais baixos devido ao tipo de solo, pois o Latossolo Vermelho o qual se foi realizada as extrações apresenta uma quantidade menor de matéria orgânica.

Pode-se verificar que das quatro metodologias estudadas, em três delas se utilizou do peróxido de hidrogênio 30% à quente na extração de metais ligados a matéria orgânica, e apenas na metodologia adaptação BCR se utilizou de hipoclorito de sódio 6%.

Vale ressaltar que nas duas metodologias onde foi encontrada porcentagens iguais a 0 para cádmio (Tessier e Salomons e Forstner), tiveram no meio extrator o composto acetato de amônio. Isso aponta que pode ter ocorrido uma interferência na extração ocasionada por este, uma possível explicação está fato do íon  $\text{NH}_4^+$  poder ser adsorvido à cavidade siloxana dos argilominerais, e se tem como plausível essa interpretação, por conta do tipo do solo que foi trabalhado, já que neste ocorrem argilominerais do tipo illita-vermiculita, esmectita e vermiculita com hidróxi-Al entre camada, todos com potencial de fixar o  $\text{NH}_4^+$  entre camadas (Bortoluzzi *et al.*, 2009). Lembrando que se estimava valores baixos devido o tipo de solo, bem como tivemos uma alta concentração de alumínio nas extrações e na caracterização do solo, o que

demonstra a possibilidade de termos o argilomineral vermiculita com hidróxi-Al em grande quantidade, criando então essa interferência nas metodologias em que foi utilizado o acetato de amônio no meio extrator para cádmio.

Importante dizer que para os outros metais a metodologia T teve concentrações relevantes nessa fração, resultados com destaque para Co, Cu e Pb, com valores em torno de 30; 28 e 48%, respectivamente.

Já na metodologia de Keller apresentou um valor similar a Tessier. A possível explicação seria a redistribuição dos metais vindo das extrações anteriores K – F3 e K – F4, onde se utilizou hidroxilamina, à temperatura ambiente, podendo ter ocorrido a formação de sítios de adsorção, os quais foram readsorvidos na fração seguinte K – F5.

Já na metodologia Adaptação BCR, além do que já foi mencionado onde não se utilizou de peróxido de hidrogênio 30% à quente, esta teve seu reagente extrator para metais ligados à matéria orgânica na terceira etapa, diferente das outras que fizeram na última. Assim na ABCR observa-se valores abaixo de 2%, com exceção de Cd e Co onde tiveram em torno de 9 e 5% respectivamente. Existe a possibilidade destes não serem considerados representativos para metais ligados à matéria orgânica, pois mesmo se utilizando de hipoclorito de sódio 6%, reagente extrator considerado mais fraco que o peróxido de hidrogênio 30%, foi realizada a extração à quente, o que otimiza as extrações, além de ter sido realizada antes da fração dos metais ligados a óxidos de Fe e Mn, que seria onde mais teria metal para extração de acordo com o tipo de solo utilizado, dessa forma é possível ter se extraído uma porcentagem de metais ligados óxidos de Fe e Mn, ao invés de metais ligado à matéria orgânica.

**Tabela 17.** Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração correspondente a metais ligados a matéria orgânica.

	<i>Fração</i>	<i>Extrator</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Cd (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
<b>T</b>	4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HNO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	<b>14,8</b>	<b>0</b>	<b>29,9</b>	<b>6,7</b>	<b>27,8</b>	<b>48,3</b>	<b>13,3</b>
<b>K</b>	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HNO <sub>3</sub>	<b>22,1</b>	<b>5,4</b>	<b>46,4</b>	<b>2,5</b>	<b>35,2</b>	<b>60,8</b>	<b>26,9</b>
<b>SF</b>	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	<b>4,4</b>	<b>0</b>	<b>1,6</b>	<b>1,48</b>	<b>1,8</b>	<b>14,4</b>	<b>3,2</b>
<b>ABCR</b>	3	NaClO 6%	<b>0,05</b>	<b>8,8</b>	<b>5,1</b>	<b>2,0</b>	<b>1,1</b>	<b>0,05</b>	<b>1,4</b>

**Tabela 18.** Resultados obtidos pelas metodologias de extração sequencial para a fração residual.

	<i>Fração</i>	<i>Extrator</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Cd (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>Pb (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
<b>T</b>	5	HNO <sub>3</sub> 1:1 + HNO <sub>3</sub> conc. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HCl conc.	<b>84,8</b>	<b>84,0</b>	<b>32,1</b>	<b>93,3</b>	<b>68,1</b>	<b>35,4</b>	<b>39,6</b>
<b>K</b>	6	HNO <sub>3</sub> 1:1 + HNO <sub>3</sub> conc. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HCl conc.	<b>77,5</b>	<b>71,6</b>	<b>48,3</b>	<b>97,4</b>	<b>56,9</b>	<b>35,2</b>	<b>50,4</b>
<b>SF</b>	6	HNO <sub>3</sub> 1:1 + HNO <sub>3</sub> conc. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HCl conc.	<b>92,0</b>	<b>73,2</b>	<b>78,1</b>	<b>97,5</b>	<b>77,4</b>	<b>78</b>	<b>76,1</b>
<b>ABCR</b>	7	HNO <sub>3</sub> 1:1 + HNO <sub>3</sub> conc. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + HCl conc.	<b>71,5</b>	<b>29,4</b>	<b>47,3</b>	<b>67,2</b>	<b>70,0</b>	<b>23,9</b>	<b>61,9</b>

## 5.10 METAIS NA FRAÇÃO RESIDUAL

Para se obter melhores condições a fim de comparação entre as etapas de extrações, se utilizou o mesmo método para ambas as metodologias. A determinação nesta fração utiliza fortes extratores, a fim de remover todo o metal que não foi retirado pelas etapas de extração anteriores, especialmente da fase cristalina do solo. Os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 18.

Dois pontos importantes a serem destacados são as porcentagens extraídas de Cr e Pb. Primeiramente falando do Cr, ao analisar as extrações pseudo totais, foi verificado que as concentrações de Cr excediam os valores estipulados pela legislação, o que trouxe a ideia de uma possível contaminação do solo, no entanto, ao observar os resultados das extrações sequenciais, pode ser constatado que o Cr está em torno de 95% na fração residual, indicando que está ligado fortemente a matriz, estando em formas pouco lábeis e biodisponíveis no solo estudado. Da mesma forma para o Pb, mesmo estando em torno de 35% na fração residual, indicando ter um pouco mais de mobilidade que o Cr, a sua distribuição fica dentro de frações onde é pouco lábel e biodisponível. No entanto das quatro metodologias testadas observamos uma diferença na fração residual da ABCR. De modo geral, nota-se menores valores de extração nesta etapa. Esta metodologia é a que apresenta maior número de etapas, sendo utilizado como extrator uma solução de HCl na F6, sendo que é um extrator forte, também utilizado no método para fração residual, e por mais que utilizado em concentração menor na etapa anterior a residual, associado ao grande volume do reagente e grande tempo de extração, pode ter interferido no resultado.

Com ressalva da metodologia ABCR, o qual os valores encontrados foram justificados, bem como a exceção do Pb também já abordada, as demais demonstraram estar de acordo com o esperado, afirmando que a maior parte dos metais na amostra, estão de forma imobilizada, ligado fortemente a matriz, não estando biodisponível. Interpretação que também foi constatada por Silveira, 2002 em seu estudo utilizando latossolos.

## 5.11 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de Componentes Principais é uma técnica que permite a representação de dados multivariados de forma simplificada, excluindo informações irrelevantes e evidenciando semelhanças e diferenças que podem caracterizar padrões de discriminação entre as amostras analisadas.

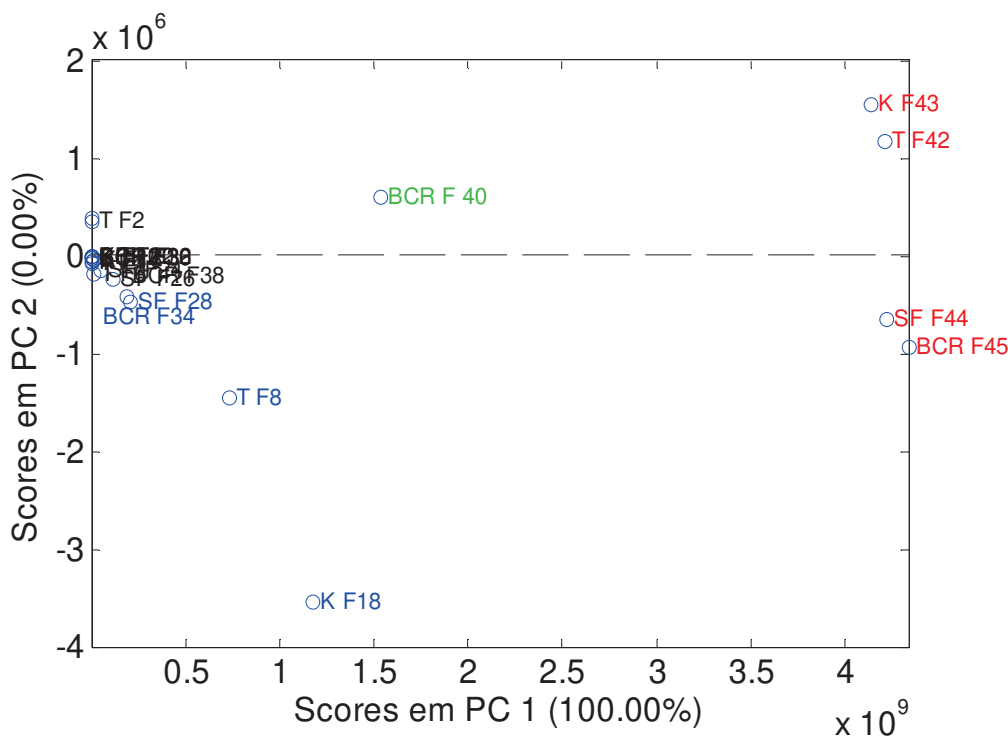
Diversos modelos foram construídos utilizando pré-processamentos e transformações de dados e diferentes números de componentes principais, porém somente aqueles que apresentaram maior explicação da variância de dados e que mostraram importantes padrões de comportamento serão apresentados neste documento.

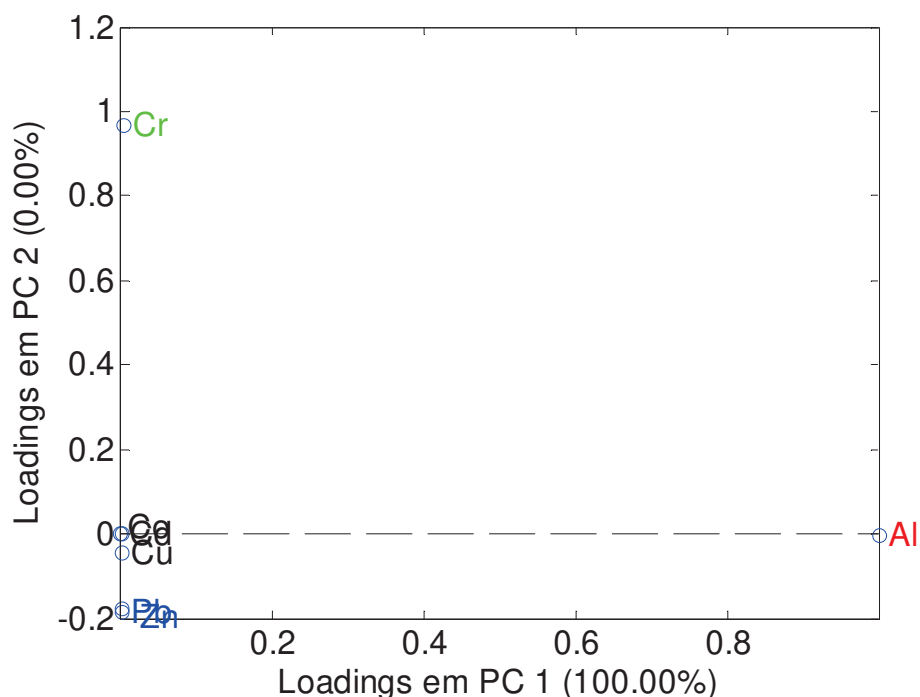
Analisando de forma conjunta os gráficos de scores e loadings utilizando dados não pré-processados e 02 componentes principais (CPs), onde a primeira componente principal já explica praticamente 100% da variância dos dados, observa-se o agrupamento das amostras F42 (Fração Residual, Tessier), F43 (Fração Residual, Keller), F44 (Fração Residual, Salomons e Forstner) e F45 (Fração Residual, adaptação BCR) (ambas destacadas em vermelho) localizadas à direita do gráfico. Quando verificamos o gráfico de loadings para este mesmo modelo podemos aferir que o metal responsável por essa distinção é o Al, e que, portanto, a primeira componente principal para este modelo é utilizada quase exclusivamente para explicar as altas concentrações de Al que foram extraídas utilizando as condições  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% +  $\text{HNO}_3$  conc. +  $\text{HCl}$  conc. Essa tendência foi observada em todos os modelos construídos a partir desta matriz de dados, independentemente do pré-processamento utilizado, a primeira componente principal que é aquela que explica a maior parte da variância dos dados sempre foi utilizada para explicar as altas concentrações de Al na fase residual. Isso ocorre porque a concentração de alumínio é cerca de 1000 vezes superior à concentração dos demais metais analisados, tornando-o o principal contribuinte para a variação observada nos dados. Assim, a primeira componente principal explica praticamente toda a variância dos dados devido à predominância do Al. Esse padrão é consistente em todos os modelos construídos a partir dos dados, independentemente do pré-processamento utilizado. Ainda neste mesmo modelo, destacaram-se as amostras F8 (Fração metais ligados à matéria orgânica, Tessier), F18 (Fração metais ligados à matéria orgânica, Keller), F28 (Fração metais ligados à

matéria orgânica, Salamons e Forstner) e F34 (Fração metais ligados à matéria orgânica, adaptação BCR) (ambas em azul no gráfico, Figura 15(A)), estas encontram-se agrupados no lado negativo da PC 2, que explica uma fração muito pequena da variância dos dados e que o programa Matlab arredonda para zero pois admite apenas duas casas após a virgula nesse critério. Do mesmo modo, observando-se o gráfico de loadings (Figura 15(B)), os metais que estão um pouco abaixo do eixo zero que divide a variância dos dados apresentados na PC2 são o Pb e o Zn o que pode ser explicado pela grande afinidade destes metais pela matéria orgânica (Gomes *et al.*, 1997).

Destaca-se ainda, em verde, a amostra F40 (Fração metais ligados a óxidos de Fe e Mn, adaptação BCR), encontrando-se isolada no quadrante positivo de PC2 (Figura 15(A)) e, no gráfico de loadings (Figura 15(B)) o metal Cr está também isolado nesse quadrante. Porém, esse metal não foi eficientemente extraído na F40 em comparação com as demais e, provavelmente, é responsável pela separação das amostras em azul já que este metal tem as menores concentrações extraídas nesta fase.

**Figura 15.** (A) Scores e (B) loadings para PC1 vs PC2 para o modelo construído sem a utilização de pré-processamento de dados e 02 componentes principais.





Fonte: O autor

Outro modelo PCA que se destaca, consistiu da exclusão dos dados referentes à extração residual dos metais na tentativa de destacar os demais metais que foram extraídos sempre em concentrações mais baixas que o Al. Também se utilizou a matriz de dados transposta, a fim de verificar o agrupamento dos metais e, por consequência, agrupar as frações que melhor desempenharam as extrações e utilizou 03 CPs que totalizaram 99,64% da variância dos dados explicada. O modelo utilizou auto escalonamento dos dados que segundo Lyra e colaboradores (2010) consiste em centrar a matriz de dados na média dos valores e subtrair o valor de cada célula da matriz pela média de cada variável (coluna) e, em seguida, normalizar os dados obtidos nesta nova tabela pelo desvio padrão dividindo-se o valor de cada célula centrado na média pelo desvio padrão da variável a qual ele corresponde. A finalidade desse pré-processamento é tornar os resultados adimensionais e possibilitar que todas as variáveis, independentemente da ordem de grandeza, exerçam influência nos resultados analisados.

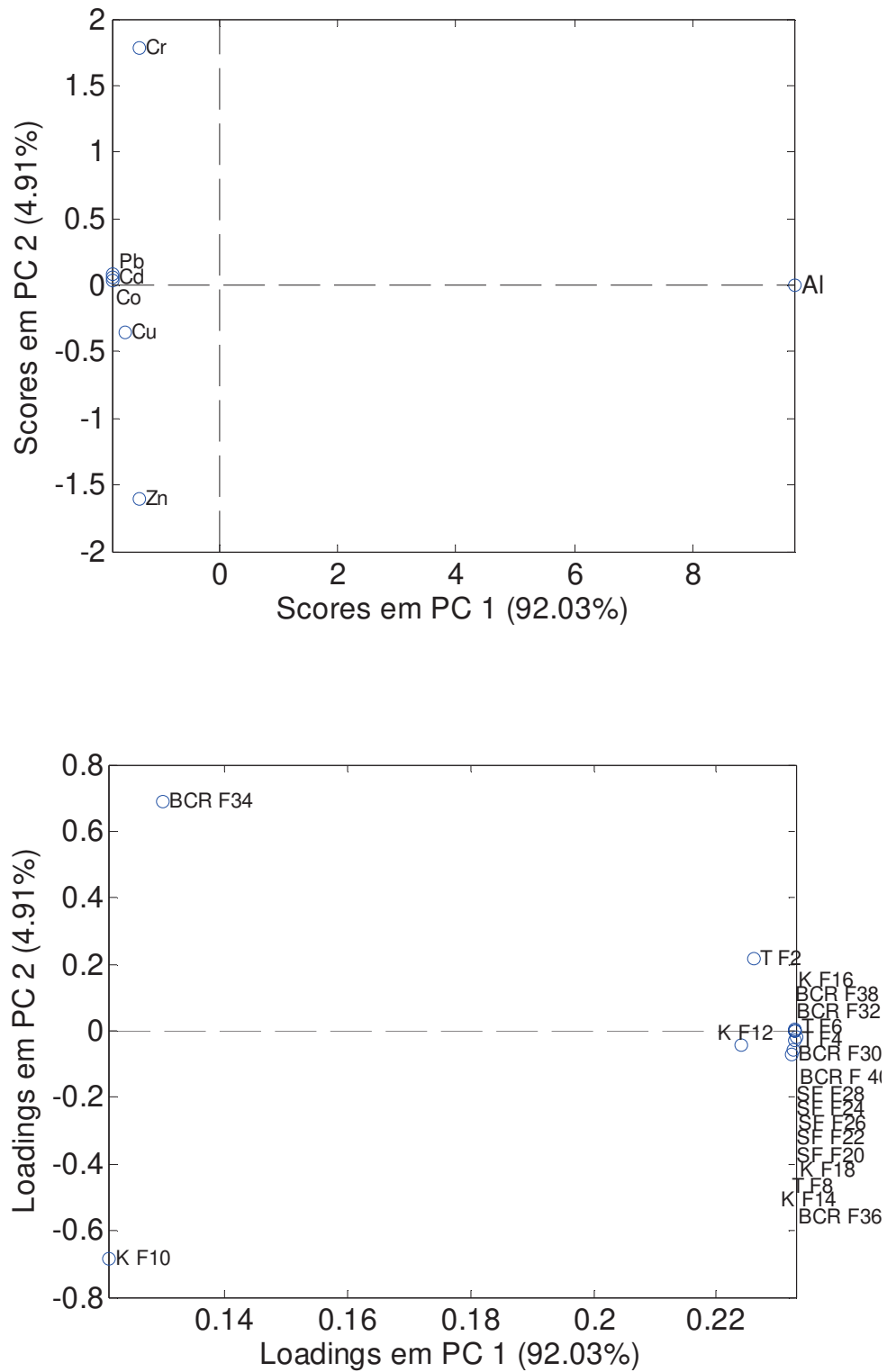
Analisando o modelo construído, verifica-se que novamente a primeira componente principal é utilizada para explicar a variância de dados das concentrações

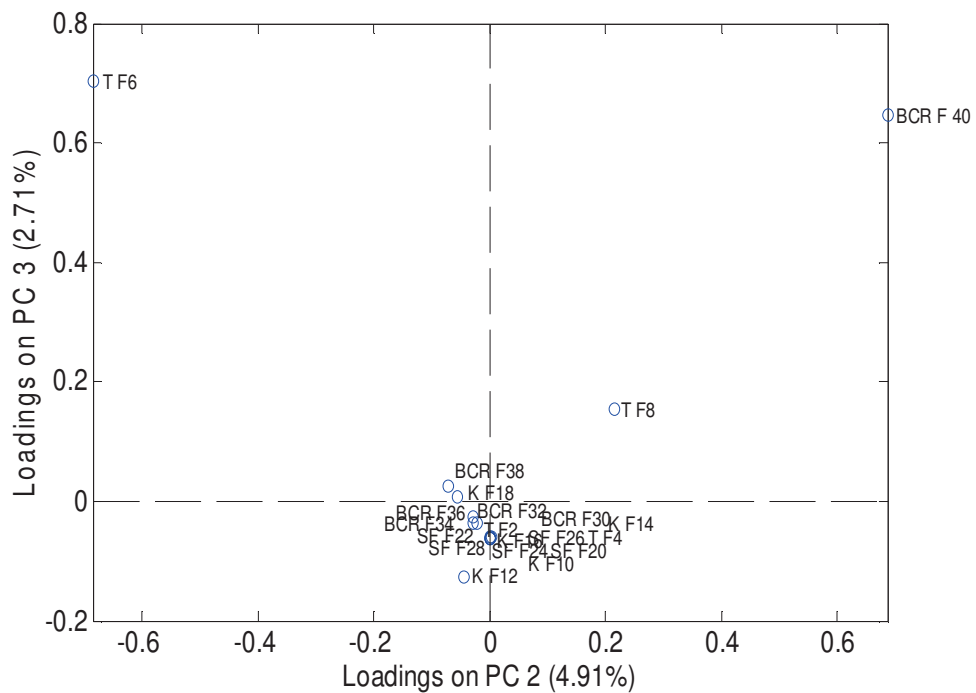
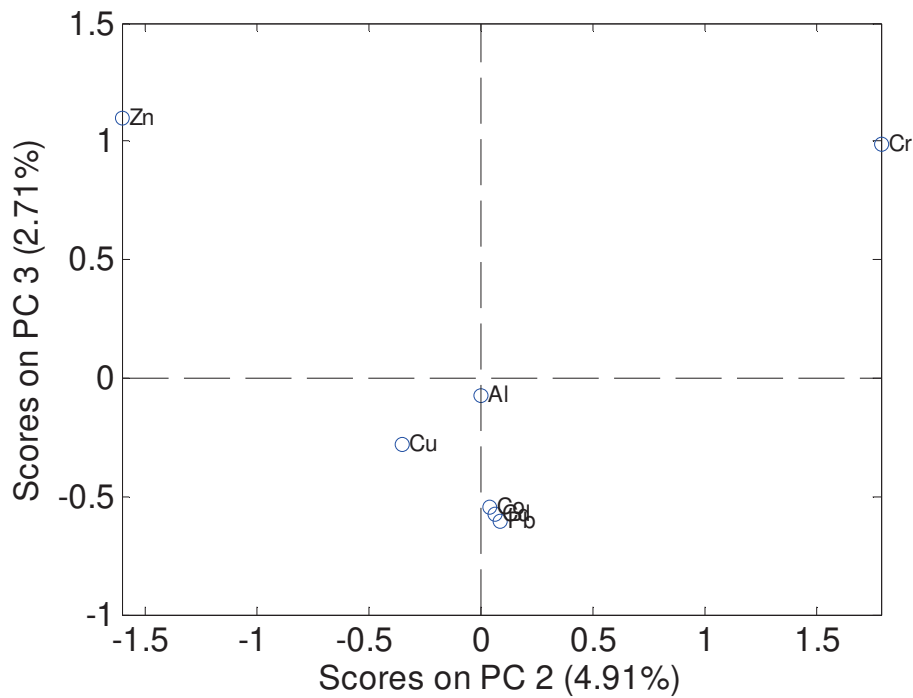


de Al. Verifica-se que mesmo utilizando pré-processamentos nos dados tais como o autoescalamento utilizado neste modelo, quanto outros utilizados em modelos que não serão apresentados neste trabalho, tais como normalização, primeira e segunda derivadas dos dados, todos visando salientar os valores pequenos de concentração, não se obtém sucesso, visto que as concentrações de Al obtidas em algumas frações nos processos de extração são cerca de 1000 vezes maiores a as demais concentrações obtidas para outros metais. Por esta razão, a análise dos *scores* da PC1 vs PC2 apresentado na Figura 16(A) observa-se que a PC1 separa no quadrante positivo apenas o Al em contraposição com todos os demais metais.

Já a PC2, separa em seu quadrante positivo os metais Cr, Pb, Cd e Co, e no quadrante negativo, os metais Cu e Zn. Analisando-se os loadings nessas mesmas PCAs, verifica-se a separação das amostras F34 (Fração metais ligados a matéria orgânica, adaptação BCR), F2 (Fração metais lábeis, Tessier), F16 (Fração metais ligados a óxidos de Fe, Keller), F38 (Fração metais ligados a óxidos de Fe e Mn, adaptação BCR) e F32 (Fração metais ligados a carbonatos, adaptação BCR) como sendo as melhores condições para a extração especialmente do metal Cr assim como para Pb, Cd e Co. As demais frações separaram Cu e Zn dos demais metais pois favorecem a extração dos mesmos. Esses resultados corroboram a importância de escolher cuidadosamente as condições de extração para cada metal e a necessidade de compreender as interações entre os metais e as diferentes fases presentes nas amostras. Além disso, destacam a complexidade das amostras e a importância de considerar múltiplos fatores ao interpretar os resultados da análise multivariada.

**Figura 16.** Modelo de análise de componentes principais construído utilizando a matriz de dados transposta, autoescalamamento dos dados e 03 componentes principais. (A) scores PC1 vs PC2; (B) loadings PC1 vs PC2; (C) scores PC2 vs PC3; (D) loadings PC2 vs PC3.





Fonte: O autor

Já a análise dos scores em PC2 vs PC3 (Figura 16(C)) mostra uma separação dos metais sendo que no quadrante positivo de PC3 e negativo de PC2 o metal Zn encontra-se isolado, na análise do mesmo quadrante no gráfico de loadings observa-

se em destaque a amostra F6 (Fração metais ligados à óxidos de Fe e Mn, Tessier), e, próximo à interseção dos eixos as amostras F38 (Fração metais ligados à óxidos de Fe e Mn, adaptação BCR) e F18 (Fração metais ligados à matéria orgânica, Keller) que de fato, apresentam as maiores concentrações extraídas para esse metal. No quadrante oposto, encontra-se isoladamente o Cr, e, da mesma maneira que o Zn, a amostra F40 (Fração metais ligados à óxidos de Fe e Mn, adaptação BCR) destaca-se no quadrante para o Cr pois é a fração que extraiu com maior eficiência esse metal. E, ainda nesse quadrante, a amostra F8 (Fração metais ligados à matéria orgânica, Tessier) que extraiu maiores valores de Cr.

Observa-se ainda, nos quadrantes negativos para PC2 e PC3 para o gráfico de loadings (Figura 16(D)) que a fração F12 (Fração Trocável, Keller), que apresenta bons valores de extração para o Cu, e, o mesmo se encontra no quadrante correspondente no gráfico de scores (Figura 16(C)), porém foi a única fração que se destacou para esse metal.

A grande maioria das demais amostras encontra-se sobreposta sobre o eixos, muito provavelmente porque são capazes de extrair os metais Al, Co, Cd, Pb e Cu, todavia, nenhum valor de extração se destaca frente aos demais isso se explica pelo fato de que a variância dos dados para o Al já foram explicadas por outra componente principal (PC1), e também que os metais, especialmente Co e Cd foram extraídos em concentrações muito baixas, próximas a zero, e, frente aos demais valores extraídos, não foram modelados adequadamente nesse modelo. A construção de modelos de PCA com dados de Co e Cd, não seriam adequados, pois a matriz de dados e sua variância seria muito pequena, gerando modelos tendenciosos e inadequados para o estudo.

## 6 CONCLUSÕES

Com a realização deste estudo, avaliando as extrações dos elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn no solo de Ponta Grossa - PR, pode-se verificar vários pontos interessantes dentre as metodologias, desde a influência do volume, temperatura e tempo de extração, bem como o reagente extrator, este que demonstrou ser bastante relevante nas extrações.

Essas diferenças dentre as metodologias somadas ao fator da complexidade da matriz (solo), acaba dificultando a definição de qual a melhor metodologia escolher.

Assim, os resultados obtidos apontam que é crucial se fazer uma definição prévia dos elementos em foco, bem como uma análise do tipo do solo da região a ser estudada.

Essas informações podem auxiliar na escolha de técnicas e metodologias a serem empregadas, uma vez que se pode observar com mais detalhes as possíveis interações dos elementos com a matriz, além de como poderão interagir com os extratores, dessa forma obtendo melhores resultados.

De um modo geral, observa-se uma concordância entre os valores de concentração encontrados, apontando que a maior parte das espécies metálicas estão de forma imobilizada, ligado fortemente a matriz, não estando biodisponível. O Cr mesmo apresentando valores pseudo totais acima dos valores permitidos pela legislação vigente, este encontra-se de forma pouco móvel, ligado a fração residual – mineralógica do solo, o que vale também para Cd e Zn.

Contudo, uma menor porção de Cd e Zn encontram-se em forma lábil, indicando que a fonte desse elemento pode ser as atividades antrópicas e que as alterações nas condições de pH, força iônica, pode mobilizar esse elemento para solução intersticial e disponibilizar esse elemento.

Dessa forma e através da especiação química, as legislações ambientais devem considerar que os potenciais efeitos tóxicos da presença de espécies metálicas não estão relacionados com a concentração total, e com isso buscar atualizar as políticas públicas relacionadas a contaminação do solo.

A análise de Componentes principais evidenciou no primeiro modelo construído, que os dados obtidos para o Al por apresentar frações de extração em ordem de concentração de 1000 vezes maiores que os demais metais ocupou a primeira CP em todos os modelos na explicação dos dados apenas para esse metal.

Além disso, a PC2 foi capaz de distinguir dois agrupamentos, o primeiro contendo as frações residuais que contém valores altos de concentrações para os metais e outro agrupamento contendo as frações ligadas a matéria orgânica, esse agrupamento ocorre em função dos dados para Zn e Pb que, de fato, apresentam afinidades por esta fase.

O segundo modelo buscou a análise por elemento estudado, e, por esta razão, utilizaram-se os dados transpostos, e, excluiu-se os valores das extrações residuais. A análise dos escores e loadings para PC2 vs PC3 mostram tendências de agrupamentos de frações que favorecem a extração dos metais Cr, Zn e Cu.

## REFERÊNCIAS

- ARUNACHALAM, J.; ERNONS, H.; KRASNODEBSKAC, B.; MOHLB, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p. 147-159, 1996.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The Cientific World Journal**, v. 2012, p. 1-11, 2011.
- BAHRAM, M.; HILDEBRAND, F.; FORSLUND, S. K.; ANDERSON, J. L.; SOUDZILOVSKAIA, N. A.; BODEGOM, P. M.; BENGTSSON-PALME, J.; ANSLAN, S.; COELHO, L. P.; HAREND, H.; HUERTA-CEPAS, J.; MEDEMA, M. H.; MALTZ, M. R.; MUNDRA, S.; OLSSON, P. A.; PENT, M.; POLME, S.; SUNAGAWA, S.; RYBERG, M.; TEDERSSO, L.; BORK, P. Structure and function of the global topsoil microbiome. **Nature**, v. 560, p. 233–237, ago. 2018.
- BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTING, J.; MASINI, C. J., Extração seletiva de metais em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, nº. 1, p. 26-33, 2009.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. DOS S.; PETRY, C.; KAMINSKI, J. Contribuição de constituintes de solo à capacidade de troca de cátions obtida por diferentes métodos de extração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 507-515, 2009
- BRANDÃO, P. K.; CASTILHOS, Z. C.; BARCELOS, D. A. Caracterização de rejeito da mineração de ouro por meio do uso de extrações sequenciais. **XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, 2018.
- BRADNEY, L.; WIJESEKARA, H.; PALANSOORIYA, K. N.; OBADAMUDALIGE, N.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S.; RINKLEBE, J.; KIM, K.; KIRKHAM, M. B. Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk. **Environment International**, v. 131, out, 2019.
- BUNEMANN, E. K.; BONGIORNO, G.; BAI, Z.; CREAMER, R. E.; DEYN, G. de; GOEDE, R. de; FLESKENS, L.; GEISSEN, V.; KUYPER, T. W.; MADER, P.; PULLEMAN, M.; SUKKE, W.; GROENIGEN, J. W. van; BRUSSAARD, L. Soil quality – A critical review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 120, p. 105–125, jan. 2018.
- CAMPONELLI, K. M.; LEV, S. M.; SNODGRASS, J. W.; LANDA, E. R.; CASEY, R. E. Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2143-2149, 2010.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.40, nº.4, p.361-367, abr. 2005.

CARLSON, K. M.; CURRAN, L. M.; RATNASARI, D.; PITTMAN, A. M.; SOARES-FILHO, B. S.; ASNER, G. P.; TRIGG, S. N.; GAVEAU, D. A.; LAWRENCE, D.; RODRIGUES, H. O. Committed carbon emissions, deforestation, and community land conversion from oil palm plantation expansion in West Kalimantan, Indonesia. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v. 109, p. 7559–7564, mai. 2012.

CARVALHO, S. L. R. de; VILAS-BOAS, G. da S.; FADIGAS, F. S. Estimativa da concentração de metais pesados em solos dos tabuleiros do recôncavo da Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 7, nº. 1, mai. 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 420, 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Seção 1, Brasília, DF, ed. 249, p. 81, 30 dez. 2009.

CORDOVIL, M. C. DE O.; MENDONÇA, A. G. R.; BOTERO, W. G.; DOS SANTOS, A.; ROCHA, J. C.; DE MELLO, K.; TOPPA, R. H.; DE OLIVEIRA, L. C. Análise espacial e quimiométrica da distribuição de espécies metálicas em solos alagáveis e não alagáveis da bacia do médio rio Negro, Amazônia. **Química Nova**, v. 37, nº 5, p. 770-775, 2014.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, nº. 5, p. 1323-1328, 2007.

DANIEL, E. da S.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; MADEIRA, M. de M.; BUENO, D. K. Distribuição de cádmio nas frações químicas de um CAMBISSOLO FLÚVICO Alumínico gleissólico. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 18, nº1, 2019.

DAHMER, D. I. E.; SOARES, P. R. **Determinação de metais pseudo-totais e disponíveis em solo e sedimentos em um lixão desativado no município de Medianeira–PR**. TCC (Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira – PR, 2018.

DAUDT, C. E.; CANTO, M. W. Cromo (III), cromo (VI) e cromo total em alguns vinhos brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 25, nº. 1, p. 163-167, 1995.

DA COSTA, C. M. M. **Extração sequencial na interpretação das concentrações de elementos traços nos sedimentos do reservatório Guarapiranga São Paulo – SP**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2017.

DA LUZ, F. B.; DA SILVA, V. R.; MALMANN, F. J. K.; PIRES, C. A. B.; DEBIASE, H.; FRANCHINI, J. C.; CHERUBIN, M. R. Monitoring soil quality changes in diversified agricultural cropping systems by the Soil Management Assessment Framework (SMAF) in southern Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 281, p. 100–110, mai. 2019.



DA SILVA, T. T. **Técnicas de remediação utilizadas no tratamento da contaminação de solo e água subterrânea por vazamentos em postos de combustíveis**. 2020. Monografia (Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2020.

DE ANDRADE, C. K.; DOS ANJOS, V. E.; FELSNER, M. L.; TORRES, Y. R.; QUINÁIA, S. P. Direct determination of Cd, Pb and Cr in honey by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 146, p. 166-173. 2014.

DE ARAÚJO, E. A.; KER, J. C.; NEVES, J. C. L.; LANI, J. L. Qualidade do solo: conceitos, indicadores e avaliação. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, Guarapuava-PR, v.5, n.1, p.187-206, 2012.

DE SOUZA, G. C. **Avaliação da disponibilidade de metais em sedimentos estuarinos**. 2009. Monografia (Bacharel em Oceanografia) – Universidade Federal da Bahia. Salvador – BA, 2009.

DE SOUZA, F. M. **Efeitos da contaminação por metais na macrofauna bêntica de ambientes estuarinos**. 2016. Tese (Doutorado em Sistemas Costeiros e Oceânicos) - Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná - PR, 2016.

DOS SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; DOS ANJOS, L. H. C.; DE OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; DE ALMEIDA, J. A.; FILHO, J. C. A.; DE OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ª. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2018.

EMBRAPA - **Mapa de solos do estado do Paraná**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007. Acessado em 15/06/2021. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/339505>

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGOPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise do solo**. 3, DF. 574p, 2017.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGOPECUÁRIA. **Caracterização dos Solos em áreas experimentais com grevilea, no estado do Paraná**. Embrapa Florestas. 2011.

EMBRAPA – **Instruções Técnicas** – Amostragem de solo para avaliação da fertilidade. Rio Branco, AC: nº 06, p. 1-4, dez. 1997.

FAO. 2021. The state of the world's land and water resources for food and agriculture – Systems at breaking point. **Synthesis report**, Rome, 2021.

FELLER, C.; BEARE, M. H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. **Geoderma**, v. 79, p. 69-116, 1997.

FILGUEIRAS, A.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of The Total Environment**, 330 (1-3), (115–129), 2004.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V.L.M.; JUNIOR, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S -Engineering and Science**, 5:1, 2016.

HOU, D.; BOLAN, N. S.; TSANG, D. C. W.; KIRKHAM, M. B.; O'CONNOR, D. Sustainable soil use and management: An interdisciplinary and systematic approach. **Science of the Total Environment**, v. 729, abr. 2020.

**IUPAC**. Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book, vs 2.3.2. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/>. Acessado em: 15 de junho de 2021.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox ( $E_H$ ) em matrizes ambientais. **Química Nova**, vol. 37, nº. 7, p. 1233-1235, 2014.

JUHOS, K.; CZIGÁNY, S.; MADARÁSZ, B.; LADÁNYI, M. Interpretation of soil quality indicators for land suitability assessment – A multivariate approach for Central European arable soils. **Ecological Indicators**, v. 99, p. 261–272, 2019.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492, 2001.

KELLER, C.; VÉDY, J. C. Distribution of Copper and Cadmium Fractions in Two Forest Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, set. 1994.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; NAIDU, R. Solid–solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v. 113, p. 17–30, 2002.

LÃ, O. R.; BARRA, C. M. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, nº 3, p. 323-330, 2003.

LEITE, L. F. C. **Matéria Orgânica do Solo**. Teresina - PI: Embrapa Meio-Norte. 2004.

LIU, J.; KANG, H.; TAO, W.; LI, H.; HE, D.; MA, L.; TANGA, H.; WU, S.; YANG, K.; LI, X. A spatial distribution – Principal component analysis (SD-PCA) model to assess pollution of heavy metals in soil. **Science of the Total Environment**, 859, 2023.

LYRA, W. DA S.; DA SILVA, E. C.; DE ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Quim. Nova**, Vol. 33, nº. 7, 1594-1597, 2010.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the form of cadmium in four west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, p. 255-270, 1993.

MARTINS, C. A. DA S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. DE O. A dinâmica de metais-traço no solo. **R. Bras. Agrocência**, v. 17, nº 3-4, p. 383-391, 2011.

MENDES, I. DE C.; CHAER, G. M.; JUNIOR, F. B. DOS R.; DE SOUSA, D. M. G.; DANTAS, O. D.; DE OLIVEIRA, M. I. L.; MALAQUIAS, J. V. **Tecnologia BioAS: uma maneira simples e eficiente de avaliar a saúde do solo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2021.

MILHOME, M. A. L.; HOLANDA, J. W. B.; DE ARAÚJO NETO, J. R.; DO NASCIMENTO, R. F. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 10, nº 1, p. 59-72, 2018.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL; R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração sequencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, nº 3, p. 240-249, 2009.

NAKADI, F. V. **Estudo da biodisponibilidade, mobilidade e distribuição de chumbo e cádmio em solos, por ET AAS**. 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química). Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – São Paulo. 2011.

NOGUEIROL, R. C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. 2008. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2008.

NORDMARK, D.; KUMPIENE, J.; ANDREAS, L.; LAGERKVIST, A. Mobility and fractionation of arsenic, chromium and copper in thermally treated soil. **Waste Management & Research**, v. 29, nº. 1, p. 3-12, 2011.

NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. **Recurso solo: propriedades e usos**. 1ª. ed. – São Carlos: Editora Cubo, 2015.

OLIVEIRA, O.M.C.; CRUZ, M.J.M.; QUEIROZ, A.F.S. Comportamento Geoquímico de Metais em Sedimentos de Manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13(2), p. 1-8, 2009.

PINTO, F. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de terras raras, Th, U e Y em rochas, solos e sedimentos por ICP-MS**. 2010. 119p. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2010.

PULROLNIK, K. **Transformações do Carbono no Solo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009.

RAIJ, B. VAN; DE ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001.

RAIESI, F. A minimum data set and soil quality index to quantify the effect of land use conversion on soil quality and degradation in native rangelands of upland arid and semiarid regions. **Ecological Indicators**, v. 75, p. 307–320, 2017.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry for Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut.**, v. 189, p. 291-333, 2008.

REIS, T. C. **Distribuição e biodisponibilidade no níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido**. 2002. 118f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Piracicaba – São Paulo. 2002.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 25, p. 495-507, jun. 2001.

ROCHA, J. C. P. **Distribuição, fracionamento e mobilização de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos superficiais da bacia do alto do Rio das Velhas, MG**. 2021. 228f. Tese (Doutorado em Ciência Naturais). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto – Minas Gerais. 2021.

SALAMONS, W.; FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments. **Environmental Technology Letters**, v. 1, p. 506-517, nov. 1980.

SASSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e préconcentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, São Paulo, v. 31, nº1, p. 73-80, 2006.

SCHWARZER, S. Putting Carbon back where it belongs – the potential of carbon sequestration in the soil. **UN Environment / GRID-Geneva and University of Geneva**, mai. 2019.

SHAHEEN, S. M.; ANTONIADIS, V.; KWON, E.; SONG, H.; WANG, S.; HSEU, Z.; RINKLEBE, J. Soil contamination by potentially toxic elements and the associated human health risk in geo- and anthropogenic contaminated soils: A case study from the temperate region (Germany) and the arid region (Egypt). **Environmental Pollution**, v. 262, jul. 2020.

SILVA, F. M. da.; CHAVES, M. dos S.; LIMA, Z. M. C. **Geografia Física II**. Natal - RN: EDURFN, 2009.

SILVA, M. de J. **Fracionamento de metais traço (Cr, Cu, Ni e Zn) em solos e sedimentos do município de Madre de Deus, Bahia**. 2012. 90f. Dissertação (Geoquímica do Petróleo e Ambiental). Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia. 2012.

SILVA, M. de O.; VELOSO, C. L.; NASCIMENTO, D. L. do; OLIVEIRA, J. de; PEREIRA, D. de F.; COSTA, K. D. da S. Indicadores químicos e físicos de qualidade do solo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 47838-47855, jul. 2020.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de Zinco, Cobre e Cádmio em Latossolos tratados com bio sólido**. 2002. 166f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Piracicaba – São Paulo. 2002.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, p. 1929-1938, fev. 2006.

SILVESTRE, D. M.; NAOZUKA, J.; CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S. Experimento utilizando grãos para explorar a calibração em análises químicas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 9, p. 1545-1549, 2014.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2ª ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 416 p., 2004.

SOUSA, J. DOS S.; SANTOS, M. M.; DOS SANTOS, B. N.; DOS SANTOS, N. M. M.; PINTO, L. C. Agricultura em Áreas Industriais e Contaminação por Metais Pesados: Estratégias para redução deste Impacto Ambiental. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.14, nº 1, p. 322-331, 2021.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, nº 7, jun. 1979.

**USEPA**. Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2. Washington, DC. 1996.

VIOLANTE, A.; COZZOLINO, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **J. Soil. Sci. Plant. Nutr.**, v. 10, nº. 3, 268-292, 2010.

YU, K.C.; CHANG, C. Y.; TSAI, L. J.; HO, S. T. Multivariate analyses on heavy metal binding fractions of river sediments in Southern Taiwan. **Water Science and Technology**, v. 42, nº 7–8, p. 193–199, 2000.

ZANÃO JÚNIOR L. A.; LANA, R.M.Q.; CARVALHO-ZANÃO, M.P.; GUIMARÃES, E. C. Variabilidade espacial de atributos químicos em diferentes profundidades em um Latossolo em sistema de plantio direto. **Rev Ceres**; 57:429-438, 2010.

ZHANG, Y.; O'CONNOR, D.; XU, W.; HOU, D. Blood lead levels among Chinese children: The shifting influence of industry, traffic, and e-waste over three decades. **Environment International**, v. 135, fev. 2020.