UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

DÉBORA REGINA GRANDINO

**Dispositivo de amostragem passiva com papel e resina para monitoramento
de elementos potencialmente tóxicos em solo**

Piracicaba

2017

DÉBORA REGINA GRANDINO

**Dispositivo de amostragem passiva com papel e resina para monitoramento
de metais potencialmente tóxicos em solo**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Dissertação apresentada ao Centro de Energia
Nuclear na Agricultura da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências**

**Área de concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Yassuo
Kamogawa**

Piracicaba

2017

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Grandino, Débora Regina

Dispositivo de amostragem passiva com papel e resina para monitoriamento de metais potencialmente tóxicos em solo / Débora Regina Grandino; orientador Marcos Yassuo Kamogawa. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

98 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Análise do solo 2. Espectrometria 3. Química ambiental 4. Química analítica instrumental 5. Risco ambiental 6. Toxicidade do solo I. Título

CDU 543.05 : 631.453

Elaborada por:

Marília Ribeiro Garcia Henyei

CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

Ofereço...

à minha querida sobrinha, Heloísa.

Um presente de Deus em nossas vidas.

Dedico...

*À minha mãe, por todo amor, carinho,
apoio e paciência que sempre dedicou a mim.*

AGRADECIMENTOS

Acredito que não realizamos algo sozinhos. Por isso deixo aqui meus sinceros e maiores agradecimentos a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da construção deste trabalho.

Primeiramente a Deus, que me instruiu e esteve presente em todos os momentos, me conduzindo e abençoando.

À minha mãe Angela Sabatim, meu pai José Grandino, meu irmão Rodrigo Grandino, minha cunhada Aline Chiquito Grandino que me apoiaram, me entenderam e me deram forças sempre que precisei, a todo o amor e carinho, agradeço de todo o coração.

Ao meu namorado Fernando Liberato, por toda paciência, companheirismo e incentivo, com todo amor me entendeu e apoiou em todos os momentos, eu agradeço infinitamente.

Agradeço imensamente ao meu orientador Profº Marcos Yassuo Kamogawa, pelo exemplo de profissional e ser humano, por me acolher, me orientar, me motivar, confiar em mim e me mostrar que eu seria capaz.

Ao meu grupo - Química Analítica Aplicada - por todos os momentos, pelos conhecimentos que compartilhamos, pelas risadas e toda ajuda. Obrigada Jeane Machado Andrino, Marcos Machado, Marina Colzato, Guilherme Paulino, Fernanda Krupek, Cleiton Mattos, Marcos Brasil, Giovana Mello, Lenita Pacheco e Janaína Truffi.

Agradeço todo o apoio, os risos, choros, alegrias, e as histórias divididas, pela amizade verdadeira que fica e por toda ajuda tanto na construção deste trabalho quanto em minha vida pessoal, obrigada meus queridos Marcos Machado, Jeane Machado Andrino, Marina Colzato e Guilherme Paulino.

Aos amigos “de cima” que tanto estiveram presentes, dividindo a ansiedade e as histórias do dia-a-dia, obrigada Sérgio Birello Sartori, Diana Fortkamp, Gislaine Vicente dos Reis, Felipe Gabriel Andrino e Luiz Humberto Gomes.

Agradeço aos amigos que não estavam diariamente presentes, mas sempre dividiram comigo os nervosismos, os trabalhos, disciplinas, simpósios e que com certeza fizeram diferença nestes dois anos. Obrigada pela amizade, Susilaine Maira Savassa, Maristela Calventi Moraes, Geovani Tadeu Costa Júnior e Sâmara Soares.

À Lidiane Nunes, por toda paciência, conhecimentos compartilhados, ajuda nas análises com o LIBS e na interpretação dos dados, além da amizade e toda torcida que teve por mim.

Às técnicas de laboratório Lenita Maria de Camargo Pacheco e Fátima Patreze pela ajuda nas análises no ICP, e toda amizade dedicada, muito obrigada.

Ao Prof^o Hudson Wallacce Pereira de Carvalho e ao Eduardo Almeida, técnico do laboratório LIN, pelas análises com o XRF, pela ajuda nos tratamentos dos dados e por compartilharem seus conhecimentos.

Aos verdadeiros amigos, que mesmo não convivendo diariamente estiveram perto e sempre torceram por mim, Aline da Cruz, Graziela Menochelli de Oliveira, Natália Bressan Grandino, Rafael Perassoli, Bruno Cancian, Camila Badini Cancian, Amanda Letícia da Silva.

Ao Prof^o Marcos Yassuo Kamogawa e aos amigos Guilherme Novaes Paulino, Giovana Mello, Geovani Tadeu Costa Júnior, Cristian van Westering de Lima e Marcos Brasil pela ajuda nos trabalhos de campo e na confecção dos dispositivos de amostragem.

Ao Instituto de Zootecnia, e em especial a Doutora Keila Duarte por permitirem a realização da amostragem em área pertencente ao IZ.

Aos Professores Francisco José Krug e Wanessa Melchert Mattos pelos ensinamentos proporcionados sempre que precisei, pela disposição em ajudar e pela amizade.

À Secretaria e à Comissão de Pós-Graduação pelo suporte e auxílio nos processos burocráticos. Ao Centro de Energia de Nuclear na Agricultura e a ESALQ, pela infraestrutura e oportunidades de aprendizado.

Ao CNPQ pela bolsa concedida e à Fundação de apoio à pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo auxílio financeiro (2012/08205-8 e 2011/23498-9).

***“O que sabemos é uma gota,
o que ignoramos é um oceano.”***

Isaac Newton

RESUMO

GRANDINO, D. R. **Dispositivo de amostragem passiva com papel e resina para monitoramento de metais potencialmente tóxicos em solo**. 2017. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

A identificação de elementos potencialmente tóxicos em solos, a distribuição destes e sua disponibilidade química são importantes para a avaliação de risco ambiental, diagnóstico esse imprescindível para um desenvolvimento sustentável com segurança dos alimentos, da água, da energia, da estabilidade climática, da manutenção da biodiversidade e do ecossistema. Usualmente, a identificação de áreas contaminadas exige a coleta e análise de um número elevado de amostras de solo, que consequentemente elevam os custos e demandam muitas horas de trabalho. Neste sentido, estratégias que permitem determinações mais rápidas a baixo custo e eficientes são desejáveis. Estratégias de amostragem passiva têm sido desenvolvidas para superar as limitações da análise química convencional, além de possuir vantagens adicionais que permitem incorporar a esse diagnóstico as influências edáficas do local amostrado. Outra forma de reduzir custo e aumentar a frequência analítica é o uso de técnicas de análise direta de sólidos, que eliminam ou minimizam o preparo da amostra, e consequentemente o tempo de análise. Visando contribuir no desenvolvimento da amostragem em campo e técnicas de análise direta em sólidos, este trabalho teve por objetivo desenvolver, avaliar e validar um dispositivo de amostragem passiva composto por papel e resina além de comparar aspectos técnicos entre procedimentos convencionais e as técnicas analíticas de análise direta de sólidos: Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS). Para avaliar o conceito foi realizado mapeamento do solo de uma área experimental supostamente contaminada, analisando o conjunto de dados com o auxílio de ferramentas matemáticas de interpolação baseadas na técnica de Krigagem. Testes foram realizados com o intuito de se determinar a melhor forma de acoplamento, condicionamento, processo de adsorção e extração dos elementos de ambas as partes do dispositivo (papel e resina). As duas técnicas de análise direta de sólidos também foram testadas. A XRF trouxe informações com base na distribuição dos elementos, depois de adsorvidos, no papel e na resina, porém não apresentou viabilidade e capacidade (por ter alto background) na quantificação dos elementos. O LIBS mostrou-se promissor para quantificação dos elementos, proporcionando boa correlação com as concentrações presentes no solo, na resina mais (por esta adsorver mais uniformemente os elementos) que no papel e por ser rápido, além de multielementar. Quando inserido em solo contaminado (com altas concentrações dos metais), o dispositivo apresentou ótimas correlações com a quantidade adicionada e com as intensidades fornecidas pelo LIBS. Porém, quando há baixas concentrações não houve uma relação definida entre os diferentes tipos de extração. Acredita-se que o dispositivo tenha potencial para quantificação de elementos potencialmente tóxicos em solos contaminados, por ter respondido bem a extração e determinação neste tipo de solo.

Palavras-chave: Amostragem passiva. Elementos potencialmente tóxicos. Resina.

ABSTRACT

GRANDINO, D. R. **Passive sampling device with paper and resin for monitoring potentially toxic metals in soil**. 2017. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

Identification of potentially toxic elements in soils, their distribution and their chemical availability are important for environmental risk assessment, an essential diagnostic for sustainable development with security food, water, energy, climate stability, biodiversity and the ecosystem. Usually, the identification of contaminated areas requires the collection and analysis of a large number of soil samples, which consequently raise costs and require many hours of work. In this sense, strategies that allow faster, cost-effective and efficient determinations are desirable. Passive sampling strategies have been developed to overcome the limitations of conventional chemical analysis, besides possessing additional advantages that allow incorporating to this diagnosis the edaphic influences of the sampled site. Another way of reducing cost and increasing analytical frequency is the use of direct solids analysis techniques, which eliminate or minimize the sample preparation, and consequently the analysis time. Aiming to contribute to the development of field sampling and direct solid analysis techniques, the objective of this work was to develop, evaluate and validate a passive sampling device composed of paper and resin and to compare technical aspects between conventional procedures and analytical analysis techniques direct solids: X-ray Fluorescence (XRF) and Laser Induced Optical Emission Spectrometry (LIBS). In order to evaluate the concept, a soil mapping of a supposedly contaminated experimental area was carried out, analyzing the data set with the aid of mathematical interpolation tools based on the Kriging technique. Tests were performed with the purpose of determining the best way of coupling, conditioning, adsorption and extraction of the elements of both parts of the device (paper and resin). The two techniques of direct solids analysis were also tested. The XRF provided information based on the distribution of the adsorbed elements on paper and resin, but it did not present viability and capacity (because of the high background) in the quantification of the elements. The LIBS showed promise for the quantification of the elements, providing a good correlation with the concentrations present in the soil, in the resin more (by this more uniformly adsorb the elements) than in the paper and because it is fast, besides multielementar. When inserted into contaminated soil (with high concentrations of metals), the device showed excellent correlations with the amount added and the intensities provided by the LIBS. However, when there are low concentrations there was no definite relation between the different types of extraction. It is believed that the device has potential for quantification of potentially toxic elements in contaminated soils, since it has responded well to extraction and determination in this type of soil.

Keywords: Passive sampling. Potentially toxic metals. Resin.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Interação dos elementos potencialmente tóxicos no solo	17
2.2 Identificação de áreas contaminadas	21
2.3 Amostragem de áreas contaminadas.....	23
2.4 Amostragem passiva.....	27
2.5 Análise Química do Solo	30
2.6 Espectroscopia atômica	31
2.7 Krigagem	35
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1 Amostras	36
3.2 Materiais e equipamentos	36
3.3 Dispositivo de amostragem	37
3.3.1 Tipo e formato do dispositivo em papel	38
3.3.2 Condicionamento do papel	39
3.3.3 Condicionamento da resina	39
3.3.4 Extração química dos EPT da resina	39
3.3.5 Teste de seletividade.....	40
3.3.6 Determinação da capacidade máxima de adsorção da resina	40
3.3.7 Extração química dos EPT do papel.....	41
3.3.8 Acoplamento da resina ao papel.....	41
3.3.9 Determinação de EPT direta do sólido por fluorescência de raios X.....	42
3.3.10 Determinação de EPT direta do sólido por LIBS	43
3.4 Procedimentos para avaliação do desempenho analítico do dispositivo	43
3.4.1 Determinação da variação das medidas fornecidas pelo dispositivo.....	43
3.4.2 Alteração do tempo e modo de amostragem	47
3.4.3 Alteração da forma de inserção do dispositivo no solo	48
3.5 Aplicação do dispositivo de amostragem passiva em área de estudo.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Caracterização do dispositivo	52
4.1.1 Tipo e formato do dispositivo em papel	52
4.1.2 Condicionamento do Papel.....	53
4.1.3 Condicionamento da resina	53
4.1.1 Determinação de EPT na resina por extração química.....	54
4.1.2 Teste de seletividade.....	56
4.1.3 Determinação do máximo de adsorção da resina	57

4.1.4	Acoplamento da resina ao papel	58
4.1.5	Análise direta dos dispositivos por fluorescência de raios X.....	60
4.1.6	Análise direta dos dispositivos com LIBS	66
4.2	Desempenho Analítico do dispositivo de amostragem passiva	68
4.2.1	Teste de campo I – Variação das medidas fornecidas pelo dispositivo	68
4.2.2	Teste de campo II – Alteração do tempo e modo de amostragem	72
4.2.3	Teste de campo III – Alteração na forma de inserção do dispositivo	75
4.2.4	Teste de campo final – Aplicação do dispositivo na área de estudo.....	77
5.	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89
	APÊNDICE.....	93

1. INTRODUÇÃO

Elementos como o cádmio, cobre, zinco, alumínio, chumbo e mercúrio são encontrados naturalmente no ambiente e muitos deles são essenciais à vida. Entretanto, quando presentes em altas concentrações ou possuem espécie química que interferem no processo biológico estes se tornam tóxicos. Por esse motivo são denominados elementos potencialmente tóxicos (EPT). O acúmulo destes em solos e plantas apresenta riscos significativos à saúde humana e aos ecossistemas (YU et al., 2008). Neste cenário, a demanda por pesquisas que monitorem a dispersão desses elementos no ambiente é crescente devido principalmente ao aumento da produção e do seu uso pela indústria e agropecuária. Desta forma, é necessária a divulgação de informações sobre os impactos causados pelo homem ao ambiente, despertando a consciência ambiental e catalisando o avanço de pesquisas com a finalidade de proteger o meio ambiente, por meio de legislações locais ou globais.

Historicamente, estes elementos têm sido utilizados para as mais diversas aplicações, por falta de informações prévias ou até por falta de substituinte. Por exemplo, no século 19, o mercúrio era usado no processamento de peles para confecção de feltro para chapéus, envenenando trabalhadores destas indústrias (SKOOG et al., 2006) e o chumbo era usado como aditivo em gasolina, sendo banido nos anos 80 (PAOLIELLO; CAPITANI, 2007). Por isso, diretrizes como a Lei de Crimes Ambientais (número 9.605 de 12/02/1998) que define a legislação ambiental brasileira no que se refere a infrações e punições e a Lei da Área de Proteção Ambiental (número 6.902 de 24/07/1981) que instituiu as “estações ecológicas” e as “áreas de proteção ambiental”, dentre outras, foram criadas em função de estudos ambientais a fim de proteger o patrimônio ambiental do país.

Apesar de toda legislação vigente, áreas contaminadas com elementos como cromo, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco ainda estão presentes, causados deliberadamente por um ato criminoso ou por causas acidentais.

No solo, de modo geral os metais estão adsorvidos nos complexos de troca como argilas, matéria orgânica e microrganismos, ou na solução do solo, apresentando uma capacidade cumulativa. Quando removidos, por exemplo, através da absorção por plantas, estes podem ser reabastecidos pela fase sólida em equilíbrio (ZHANG et al., 1998). Este processo é dependente das características do EPT e de fatores edáficos, como clima, a disponibilidade de água, taxa de evaporação, atividade microbiológicas e outros.

O monitoramento destes poluentes é um desafio para as ciências ambientais, o elevado número de amostras coletadas, necessárias para uma adequada avaliação da área de estudo quando empregado os métodos convencionais de amostragem, torna o processo demorado e de elevado custo. Além disso, estas medições são ainda incapazes de levar em conta os fatores edáficos que podem influenciar a disponibilidade e, conseqüentemente o risco ao homem.

Neste sentido, estratégias analíticas que permitam avaliar não somente a amostra, mas também a influência do biossistema em que esta amostra se encontra é fundamental para compreender todo o processo. Atualmente o uso de amostradores passivos, inseridos no biossistema de avaliação, é a estratégia mais proeminente para esta abordagem. Embora as técnicas de amostragem passiva sejam utilizadas no monitoramento da qualidade do ar e da água há muitos anos, a sua utilização em solo é relativamente nova (KOT-WASIK et al., 2007).

Neste cenário, em que há a necessidade de amostragem representativas, rápida e de baixo custo, integrada a métodos que permitam monitoramento direto da concentração dos poluentes químicos no ambiente, foi desenvolvido o foco desta pesquisa.

Para tanto, os objetivos deste trabalho foram:

- Desenvolver, avaliar e validar um dispositivo de amostragem passiva, composto por papel e resina, capaz de identificar a contaminação de elementos potencialmente tóxicos em solos;
- Comparar aspectos técnicos dos procedimentos convencionais de análise química e as técnicas analíticas de análise direta no sólido: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) e Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS);
- Comprovar a viabilidade da estratégia de amostragem mapeando a distribuição do contaminante em área experimental e utilizando as informações analíticas coletadas e ferramentas matemáticas de interpolação baseadas na técnica de Krigagem.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Além de ser base para tudo o que construímos e tudo o que plantamos para nossa sobrevivência, o solo é fundamental na manutenção de muitos outros fatores imprescindíveis para a sobrevivência humana. McBratney, Field e Koch discutem sobre a denominação *Segurança do Solo*, sendo este, um conceito abrangente, motivado pelo desenvolvimento sustentável, e que se preocupa com a manutenção e melhoria do recurso global do solo para produzir alimentos, fibras, energia e água doce limpa, contribuindo para a sustentabilidade energética e climática, manutenção da biodiversidade e da proteção do ecossistema (MCBRATNEY; FIELD; KOCH, 2014). Neste conceito, destaca-se a importância do solo como um desafio ambiental global, onde o mesmo está relacionado a outros seis desafios ambientais para o desenvolvimento sustentável do planeta, como: segurança alimentar, da água e energética, estabilidade climática e manutenção da biodiversidade e do ecossistema (MCBRATNEY; FIELD; KOCH, 2014).

Desta forma, a contaminação de um solo pode impactar negativamente esses outros desafios ambientais, sendo que, a presença dos EPT, dependendo da concentração, pode colocar em risco sua segurança, sendo influenciado pelas interações destes elementos com o ambiente, pelas propriedades dos mesmos e pelo tipo de solo.

2.1 Interação dos elementos potencialmente tóxicos no solo

Naturalmente, a concentração total dos elementos potencialmente tóxicos depende do material de origem que formou aquele solo, dos processos envolvidos nessa formação e da composição e proporção dos componentes em sua fase sólida, sendo estes valores médios de concentração encontrados muito diversificados (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Atualmente, de acordo com Sobrinho (2009, apud ALLOWAY, 1990), há um aumento anormal dos teores destes elementos nos solos, que é atribuído à deposição atmosférica; aplicação indiscriminada de defensivos agrícolas; fertilizantes; corretivos de acidez; resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais; e irrigação com água contaminada, como por exemplo, água proveniente de rios que recebem grande quantidade de poluentes. Nos locais em que as concentrações destas espécies químicas encontram-se acima da esperada em condições naturais, estas áreas são consideradas contaminadas. A toxicidade de um elemento depende da concentração, pois existem metais que são considerados nutrientes para as plantas, tais como Cu, Zn, Mn e Fe, mas em altas concentrações se tornam tóxicos.

De acordo com Baird (2002), como os EPT são inorgânicos, diferem dos compostos orgânicos tóxicos por não serem degradáveis, podendo acumular nos solos e sedimentos. Desta forma, a concentração do metal na solução do solo (fração disponível) depende da forma em que se encontra o elemento no solo, sendo que este pode estar na forma orgânica, solúvel, insolúvel, precipitado, complexado, adsorvido e outras. Vários fatores podem alterar a disponibilidade destes elementos na solução do solo, dentre eles: textura do solo, tipo de mineral da fração argila, quantidade de matéria orgânica, pH e potencial redox. A alteração destes fatores interfere na interação entre os elementos potencialmente tóxicos e os componentes do solo, como na adsorção destes elementos, que podem, por exemplo, ser por coloides orgânicos ou inorgânicos. No caso de coloides orgânicos, a matéria orgânica, tem grande afinidade pelos metais presentes no solo em virtude da sua configuração e abundância de grupos fenólicos e carboxílicos, assim como a adsorção de argilas silicatadas e óxidos de Fe, Al e Mn, que são coloides inorgânicos (SOBRINHO, BARRA, LÃ 2009).

Em solos argilosos há maior adsorção destes elementos, visto que o mineral de argila tem maior área superficial expondo um maior número de cargas elétricas, ou seja, maior número de sítios adsorventes. O tipo de argila também influencia na disponibilidade dos elementos, visto que a argila do tipo 2:1 é formada de duas camadas de tetraedro de silício e uma camada de octaedro de alumínio, e a argila 1:1 é formada de uma camada de tetraedro de silício e uma camada de octaedro de alumínio e por ter menos uma camada de tetraedro de silício, tem um menor número de sítios de adsorção, como demonstra a transformação crescente dos minerais causados pelo intemperismo crescente na Figura 1.

Figura 1 - Transformação dos minerais em função do intemperismo e diminuição dos sítios de adsorção. Fonte: Colzato (2016)

As adsorções dos metais podem ocorrer de duas formas: não-específicas e a específicas. Na adsorção não-específica, cátions como Ba^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} podem deslocar o metal/elemento ligado eletrostaticamente aos sítios das hidroxilas das argilas silicatadas e/ou nos óxidos, formando um complexo de esfera externa como na Figura 2 no qual a estrutura formada é aberta (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Figura 2 - Esquema de adsorção não-específica com estrutura aberta. Adaptado de Sobrinho; Barra; Lã (2009)

Figura 3 - Esquema de adsorção específica com estrutura fechada. Adaptado de Sobrinho; Barra; Lã (2009)

Já na adsorção específica, os mesmos cátions, não conseguem deslocar o metal que está fortemente adsorvido e neste caso há formação de complexo de esfera interna e liberação de dois prótons, formando, como mostra a Figura 3, uma estrutura fechada (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

O pH do solo é outro fator que altera a disponibilidade destes metais, sendo que em valores altos, estes formam hidróxidos e se precipitam, tornando-se indisponível para o meio, como mostra a Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Formas disponíveis do metal Zn em solução com a variação do pH. Modelo teórico determinado pelo Software Visual MINTEQ (versão 3.1)

O potencial redox altera a disponibilidade sendo que em ambientes anaeróbicos, com caráter redutor, por exemplo, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} se tornando disponível, já o Zn e o Cd tornam-se indisponíveis devido à formação de precipitados. Em ambientes aeróbicos, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , tornando-se indisponível. Neste mesmo sistema, pode se formar H_2SO_4 , devido à presença de oxigênio e enxofre, acidificando o meio e disponibilizando Zn e Cd e outros metais, como mostra a Figura 5 (SLAMET-LOEDIN et al., 2015).

Figura 5 – Representação da disponibilidade dos elementos de acordo com o meio, anaeróbico ou aeróbico. Adaptado de Slamet-Loedin et al. (2015)

Os fatores acima citados alteram a disponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos em solo, porém existe um valor de concentração (regulamentado por órgãos competentes) que determina se este está contaminado e oferece risco ou não.

2.2 Identificação de áreas contaminadas

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009, é quem fornece os valores orientadores, observados na Tabela 1, que visam à proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas, além de estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e alterações do solo, e estão divididos em três categorias: valores de Referência de Qualidade (VRQ) que são definidos por cada estado, de Prevenção (VP), e de Investigação (VI), sendo este último separado em agrícola, residencial e industrial.

O VRQ representa a concentração de determinada substância que o define a qualidade natural do solo. O VP é a concentração de determinada substância acima da qual pode haver alterações prejudiciais à qualidade do solo. Já o VI, mostra a concentração de determinada substância acima da qual existem riscos potenciais, que podem ser diretos ou indiretos à saúde humana. Dividido em três subáreas, os VI podem ser de Intervenção Agrícola, ou seja, em áreas onde existe plantio de plantas que podem ser consumidas; Intervenção Residencial, que representa áreas onde haja moradia e contato direto com os moradores; e Intervenção Industrial, valores que se encontrados em locais onde existam indústrias e pessoas em contato, deve haver uma interferência e posterior tomada de decisão (CONAMA, 2009).

No estado de São Paulo, as áreas contaminadas são reconhecidas através de valores orientadores dispostos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que são estipulados por critérios numéricos e dados existentes na literatura internacional “a partir de equações de exposição, caracterização e quantificação de risco à saúde humana, desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos U.S.EPA (1989), com parametrização às condições locais existentes no Estado de São Paulo” (CETESB, 2017). A U.S.EPA se baseou na metodologia holandesa para estabelecer seus valores.

Os Valores de Referência de Qualidade da CETESB também estão descritos na Tabela 1, e subsidiam ações de prevenção e controle de poluição juntamente com os valores de VP, assim como no CONAMA e Valores de Intervenção, sendo este último também

dividido entre agrícola, residencial e industrial, e visam à proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas, assim como o gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB, 2017).

Tabela 1 – Valores orientadores para substâncias inorgânicas: Valores de Referência de Qualidade de acordo com CETESB e Valores de Prevenção e Intervenção de acordo com o CONAMA

Substância	Solo (mg kg⁻¹ de peso seco)				
	<i>Valor de Referência de Qualidade</i>	<i>Valor de Prevenção</i>	<i>Valor de Intervenção (VI)</i>		
<i>Inorgânicos</i>	<i>(VRQ)*</i>	<i>(VP)</i>	<i>Agrícola</i>	<i>Residencial</i>	<i>Industrial</i>
Antimônio	< 0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	7,5	150	300	500	750
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	< 4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000

* Valores para o estado de São Paulo (específico para cada estado)

Para algumas substâncias, como bário, cádmio, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco os valores de prevenção e de intervenção do CONAMA e da CETESB são diferentes, porém, o valor que deve ser levado em consideração é sempre o mais restritivo.

O CONAMA utiliza o método USEPA 3050 ou USEPA 3051 para determinação da concentração a ser comparada com os valores orientadores de substâncias inorgânicas, e a CETESB também utiliza o EPA 3050 (1986) com determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama.

Para que obtenham resultados confiantes a fim de classifica-los em contaminados ou não, uma das mais importantes etapas na sequência analítica é a amostragem do solo. E por isso, é importante o entendimento de como ela é realizada para fins de contaminação.

2.3 Amostragem de áreas contaminadas

Se um solo necessita de caracterização, não há a possibilidade de que todo ele seja examinado, sendo que para isso, é preciso que amostras sejam coletadas e que estas sejam as mais representativas possíveis do material original.

Para que esta amostragem ocorra da melhor forma possível, é necessário definir o grau de detalhes e a precisão a ser adotada, considerando as informações pré-existentes do local (CETESB, 1999).

Em um plano para amostragem adequado considera fatores que influenciam diretamente na segurança e confiança da amostragem, como por exemplo, a distribuição, o número e a profundidade dos pontos de amostragem, a quantidade da amostra a ser coletada, se serão amostras simples ou compostas, qual o protocolo de amostragem e da preparação destas amostras e quais as técnicas de amostragem envolvidas (CETESB, 1999).

A distribuição dos pontos de amostragem depende do objetivo e visa estabelecer uma distribuição que seja representativa e simples, facilitando a análise dos dados e sua implantação em campo. No caso da amostragem de contaminantes, o esquema é fundamentado basicamente em três situações:

- A distribuição do contaminante na área é desconhecida;
- A distribuição do contaminante na área é difusa e gradiente;
- A distribuição do contaminante na área está concentrada em determinados pontos – “hot spots”.

Por isso, a escolha da malha de amostragem estará associada a distribuição acima indicada, e sua forma deve ser adaptada às condições locais, sendo essa escolha baseada em informações preliminares.

Segundo o manual de Amostragem do solo da CETESB (1999), existem vários esquemas de distribuição dos pontos de amostragem, apresentados na Figura 6:

Figura 6 – Esquemas de distribuição dos pontos de amostragem. Os destaques coloridos são representações de áreas suspeitas de contaminação. A) Distribuição direcionada dos pontos de amostragem; B) Distribuição aleatória dos pontos de amostragem; C) Distribuição aleatória estratificada; D) Distribuição sistemática em malha quadrada; E) Distribuição sistemática dos pontos de amostragem e adensamentos nos pontos previamente identificados como áreas suspeitas de contaminação; F) Distribuição com malha circular de amostragem; G) Distribuição sistemática com malha triangular

A) Distribuição direcionada dos pontos de amostragem

Esta distribuição é utilizada quando já existe um conhecimento a respeito das fontes e vias de contaminação, como por exemplo, evidências visuais de contaminação do solo. Pode-se observar que a distribuição foi realizada próximo as fontes de contaminação. As áreas demarcadas são aquelas consideradas suspeitas de contaminação.

B) Distribuição aleatória dos pontos de amostragem

Este esquema é o mais comum, pois simplifica a análise estatística, porém tem altos custos com os recursos utilizados e é muito difícil de ser justificado. Ele pode ser aplicado quando não se há muita informação da área a ser amostrada.

C) Distribuição aleatória estratificada

Neste esquema de distribuição, há uma divisão regular da área, porém os pontos são distribuídos de forma aleatória em cada uma delas. Desta forma há uma segurança de que todas as subáreas sejam amostradas, o que não ocorre na aleatória simples. Esta subdivisão pode levar em conta informações prévia da área, como por exemplo, à distância em relação à fonte de emissão do poluente.

Outra forma é utilizar um esquema com distribuição sistemática que, além de evitar a coleta de amostras em pontos muito próximos, apresenta as mesmas vantagens da subdivisão de áreas.

De acordo com CETESB (1999, apud USEPA, 1989) experiências e considerações teóricas mostram que na maioria dos casos a aplicação deste esquema de amostragem gera uma imagem mais detalhada da variação existente. Porém, nem sempre é possível efetuar a amostragem no local predeterminado, devido à presença de estradas, construções, árvores ou outros, além da ocorrência de aterros ou cortes recentes no ponto a ser amostrado, para isso, recomenda-se quando haja estas obstruções, que a amostragem seja realizada o mais próximo possível do local originalmente demarcado.

Existem quatro tipos de distribuição sistemática, sendo elas: Distribuição sistemática dos pontos de amostragem em malha quadrada, Distribuição sistemática dos pontos de amostragem e adensamentos nos pontos previamente identificados como áreas suspeitas de contaminação, Distribuição com malha circular de amostragem, Distribuição sistemática de amostragem em malha triangular.

D) Distribuição sistemática em malha quadrada

Este esquema segue os mesmos anteriores, porém com os pontos de amostragem distribuídos no mesmo local em cada subárea, como mostrado na Figura 6.

E) Distribuição sistemática dos pontos de amostragem e adensamentos nos pontos previamente identificados como áreas suspeitas de contaminação

Neste plano, é determinado que fosse realizado um maior número de pontos de amostragem, como o próprio nome diz, no local suspeito de contaminação, como apresenta a Figura 6 (E) acima.

F) Distribuição com malha circular de amostragem

Esta distribuição apresenta-se vantajosa na investigação da distribuição de contaminantes próximos ao ponto de contaminação. Realizando-se este esquema de amostragem, conseguem-se informações detalhadas a respeito da concentração máxima das substâncias no foco de contaminação e da distribuição dos mesmos ao seu entorno. Por outro lado, a diminuição dos pontos de amostragem, do centro para a periferia, nem sempre é adequada, já que a densidade destes pontos é irregular, como mostra a Figura 6 (F) assim como esta distribuição é realizada em todas as direções, não permite a composição de amostras.

G) Distribuição sistemática com malha triangular

A distribuição sistemática utilizando uma malha triangular é considerada a forma de amostragem mais eficiente, pois proporciona uma hipótese mais segura da distribuição espacial dos contaminantes (CETESB, 1999).

Para se determinar o número de pontos da amostragem, ou seja, a área e/ou subáreas, geralmente, deve levar em conta o tamanho da área a ser investigada, as informações prévias existentes, a hipótese da distribuição espacial da contaminação e o grau de confiança requerido. A profundidade da amostragem variará de acordo com alguns fatores que influenciam a distribuição dos contaminantes no meio, tais como natureza da contaminação, tipo de solo e condições do local (CETESB, 2005). Para o caso de contaminantes com via de absorção solo/planta com uso do solo para agricultura, horticultura, horta caseira, a profundidade deve ser de 0-30cm.

O volume de amostra coletado deve ser suficiente para uma homogeneização satisfatória e para que seja representativo do local. De modo geral, considera-se que 500 g de amostra é suficiente para realizar a análise química, porém, o ideal seria coletar-se em torno de 2000 g de solo, para realização da homogeneização e para criação de um banco de amostras.

Devido à importância da amostragem de solo para contaminantes, um dos objetivos deste trabalho foi o de comprovar a viabilidade da estratégia de amostragem, mapeando a distribuição do contaminante em área experimental, utilizando as informações analíticas coletadas e ferramentas matemáticas de interpolação baseadas na técnica de Krigagem para isso.

Outro objetivo foi o de desenvolver, avaliar e validar um dispositivo de amostragem passiva, composto por papel e resina, capaz de identificar a contaminação de elementos potencialmente tóxicos em solos, podendo ser utilizado na amostragem da área para determinação do contaminante.

2.4 Amostragem passiva

O monitoramento de contaminantes orgânicos e inorgânicos é um desafio contínuo para os químicos. Na avaliação da disponibilidade de elementos tóxicos ou nutrientes no solo é necessário se considerar a espécie química do elemento, a mobilidade e a cinética de troca entre a fase sólida e a solução (ZHANG et al., 1998). Neste sentido, o movimento de um íon nutriente da fase sólida do solo para uma raiz da planta é um processo dinâmico, onde os nutrientes na solução do solo atingem a superfície da raiz por meio de fluxo de massa, difusão e também diretamente pela interceptação e contato com a raiz. Os processos de captação e liberação de nutrientes no sistema radicular solo-solução são seletivos e baseados em equilíbrio ou gradiente estabelecido quando as raízes das plantas absorvem nutrientes da solução (LIANG; SCHOENAU, 1995).

Para estabelecer a qualidade do solo, água e ar, é necessário um elevado número de amostras durante o período de amostragem, sendo esta demorada e com alto custo (NAMIESNIK et al., 2005). Uma alternativa para esta situação são os métodos de amostragem passiva ou a extração de analitos que envolvem sua medição como uma média ao longo do tempo de amostragem.

No solo, os metais estão incorporados em fases discretas ou como complexos adsorvidos em sua superfície, e, sendo assim, se o metal é removido da solução do solo, ele é reabastecido a partir de sua fase sólida (ZHANG et al., 1998). Os dispositivos de amostragem passiva são geralmente baseados na difusão dos analitos por meio de uma barreira de difusão bem definida ou permeação através de uma membrana, formando assim, um fluxo livre do

analito do meio de amostragem para um meio de coleta, baseado em uma diferença no potencial químico (GÓRECKI; NAMIESNIK, 2002).

Os primeiros amostradores passivos foram elaborados no ano de 1853 para medir ozônio na atmosfera. Daí em diante, o desenvolvimento deste tipo de dispositivo foi se aperfeiçoando para determinação de gases na atmosfera, de contaminantes em água, e gases (compostos voláteis orgânicos) em solo (NAMIESNIK et al., 2005). O uso da amostragem passiva em solo é relativamente novo, apenas alguns dos sistemas relatados foram utilizados para monitorar e avaliar contaminantes em solo (ZHANG; SMITH; ANDERSON, 2006).

Uma das vantagens do amostrador passivo é que os equipamentos utilizados são, em sua maioria, simples, confiáveis, e diminuem os problemas associados a transporte e armazenamento, minimizando possíveis decomposições da amostra (NAMIESNIK et al., 2005), além de em comparação com as técnicas tradicionais de extração de solo, os amostradores passivos têm a vantagem de proporcionar para a detecção dos elementos pouco volume de amostra (YU et al., 2008).

Existe também a combinação de duas etapas em uma, como a amostragem e o preparo da amostra. A eliminação ou redução significativa da quantidade de solventes utilizados durante a preparação da amostra é também uma prioridade, uma vez que pode reduzir os custos de análise e de trabalho necessários para processar uma amostra (GÓRECKI; NAMIESNIK, 2002).

Um dispositivo de amostragem passiva conhecido para contaminantes inorgânicos é o DGT, do inglês *Diffusive gradients in thin film sampler*, que significa Gradientes difusivos em amostrador de filme fino. Este amostrador, segundo Kot-Wasik et al. (2007), é feito inteiramente de plástico e composto por três camadas. A primeira (um filtro de membrana) consiste em uma camada de gel impregnada de resina (camada de ligação do metal). Uma parte externa de plástico é colocada sob uma base, de modo a fixar as camadas para manter uma superfície uniforme e inibir a entrada de água na parte gel-resina. Esta camada de resina é coberta por uma camada difusora e um filtro. Os íons devem difundir através do filtro e da camada difusiva para alcançar a camada de resina. Ocorre um gradiente de concentração constante nesta camada e isso constitui a base para medir quantitativamente a concentração do metal.

Este dispositivo pode ser utilizado para medidas in situ, monitoramento de concentrações, especiação, biodisponibilidade, fluxo em solos e sedimentos. Suas vantagens são: ele pode ser adicionado diretamente na amostra, tem baixo risco de contaminação, é de fácil uso e mede uma ampla faixa de concentração (KOT-WASIK et al., 2007).

Destacam-se também, entre os dispositivos analíticos, os de amostragem baseados em papel devido às características como: são descartáveis; sustentáveis; podem ser produzidos em escala elevada a um custo reduzido; são de fácil manuseio, transporte e armazenamento; sua superfície permite modificação química, movimentação de fluídos por ação capilar e reações químicas (SEETHAPATHY; TADEUSZ; LI, 2008). Desta forma, devido à versatilidade do papel em operações como reações químicas, adsorções, transporte e preservação de elementos químicos, acredita-se que extraia a solução do solo e preserve os nutrientes em sua superfície até sua análise. No solo, o papel pode simular a absorção dos nutrientes pelas plantas através do fluxo de massa.

Existem também os dispositivos de amostragem passiva baseados em resinas de troca iônica, que são polímeros de alto peso molecular que possuem elevado número de grupos funcionais por molécula, onde suas cargas elétricas são neutralizadas pela carga do contra-íon, geralmente incorporado por prévio tratamento da resina, conhecido como condicionamento.

As resinas de troca iônica na forma de membrana oferecem vantagens adicionais na facilidade de uso e manipulação (LIANG; SCHOENAU, 1995). Uma tira de membrana enterrada no solo acumulará todos os nutrientes em resposta a um gradiente contínuo da solução do solo para a resina. Isto simula o movimento do nutriente para a raiz de uma planta. em cada solo específico, em suas condições de campo (LIANG; SCHOENAU, 1995).

Devido à semelhança do processo de adsorção da resina com as raízes das plantas (onde ocorre o movimento dos íons da solução), as mesmas foram denominadas simuladoras de raízes das plantas (YU et al., 2008) e simulam a adsorção dos elementos pela planta pelo processo de difusão.

A estabilidade físico-química das resinas, sua elevada capacidade de retenção de íons e a capacidade de adsorver os elementos da fração lábil do solo, tornam seu uso atrativo para estudos ambientais. Porém, os dispositivos citados avaliam somente a difusão ou o fluxo de massa separadamente. Neste contexto, o desenvolvimento de dispositivos de amostragem baseados em resinas de troca iônica será complementar aos sistemas desenvolvidos em papel que, teoricamente, tem como capacidade avaliar apenas a fração solúvel da solução de solo.

Em um dispositivo contendo o papel acoplado a resina é possível que ocorra absorção da solução do solo por capilaridade e o acúmulo dos nutrientes no papel e a adsorção dos elementos pela resina através da difusão. Uma tira de papel, parcialmente introduzida no solo, absorve a fase líquida ascendendo por capilaridade até o topo. A extremidade localizada fora do solo é evaporada, fazendo com que um novo volume da solução seja ascendido, criando um processo contínuo de absorção. Este processo é análogo a evapotranspiração, no qual a

solução de solo, contendo os nutrientes, ascende por capilaridade através da planta até as folhas, evaporando em sua superfície (XU et al., 1998).

Atualmente, o mais usual é a determinação dos elementos de interesse a partir da própria amostra, não levando em conta os fatores edáficos. No caso do solo, há diversas metodologias de análises bem estabelecidas e que são nacionalmente utilizadas.

2.5 Análise Química do Solo

A quantidade de um elemento que pode ser transferida às plantas é classificada, de forma geral, como a fração biodisponível. Esta fração é estudada, tanto para fins de avaliação da fertilidade, neste caso considerando teores de nutrientes, como para estudos de contaminação de solos. Os métodos de análise de teores biodisponíveis devem imitar a absorção pela biota (animal e vegetal) e precisam ser seletivos à forma química que pode ser absorvida (MARCHI et al., 2009). Antes da determinação em si, a amostra deve ser coletada de maneira representativa, de acordo com o plano de amostragem, estar homogeneizada, seca, e peneirada.

Para que a maioria das determinações sejam realizadas é necessário que a amostra esteja na forma de solução, e para isso, a mesma deve passar por um pré-tratamento, podendo ser de extração ou decomposição (KRUG et al., 2016). As estratégias de preparo da amostra são variadas dependendo das características da mesma, do analito, da concentração, da técnica, do objetivo da análise, e outros parâmetros. Em geral esta etapa faz uso de soluções extratoras ou reagentes químicos que degradam a estrutura original, "liberando" o analito.

No método 3050, utilizado pela CETESB ocorre uma digestão ácida que dissolve quase todos os elementos passíveis de se tornarem “ambientalmente disponíveis” (USEPA, 1996).

Este método foi desenvolvido para promover dois procedimentos de digestão: um para preparação de amostras de sedimentos, solos e lamas para determinação por Espectrometria de Absorção Atômica em chama (FAAS, do inglês “Flame Atomic Absorption Spectrometry”) ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – AES, do inglês “Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry”) e outra para preparação das mesmas amostras para determinação por Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF-AAS, do inglês “Grafite Furnace Atomic Absorption”) ou Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – MS, do inglês “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”) (USEPA, 1996).

A diferença entre estes dois métodos basicamente consiste que na extração para a determinação em FAAS ou ICP-AES adiciona-se mais ácido clorídrico na fase final da digestão, pois, o Espectrofotômetro de Absorção Atômica e o Espectrofotômetro de Emissão Atômica são equipamentos menos sensíveis que o Forno de Grafite ou o Espectrômetro de massa, apresentando menores limites de detecção.

Para a análise química convencional do solo, o mesmo deve ser coletado, como já escrito anteriormente, homogeneizado, seco, e peneirado. Após esta preparação, o solo é pesado e as concentrações dos elementos determinadas de acordo com os diversos métodos de análises. No caso dos metais existem inúmeras metodologias de análise e diferentes extratores, que variam de acordo com a região do solo a ser analisado e a finalidade. Para o estado de São Paulo, normalmente, nas análises de solo, os laboratórios fazem uso dos métodos da EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e do IAC – Instituto Agrônomo de Campinas.

Na determinação de metais e/ou dos micronutrientes, os extratores variam entre ácidos, complexantes, oxidantes/redutores e de troca iônica. Para se determinar concentrações totais dos metais no solo, principalmente os contaminantes, faz uso de métodos internacionais, como os da EPA.

Um método de análise convencional, empregado neste trabalho, foi o de extração ácida, utilizando-se a solução de Mehlich 1, também conhecida como duplo ácida ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) (EMBRAPA, 2009).

Após a extração dos elementos de interesse do solo, é necessário o uso de técnicas analíticas para sua determinação. A espectroscopia atômica é uma importante técnica, sendo a emissão e absorção atômica as mais utilizadas.

2.6 Espectroscopia atômica

A maioria dos laboratórios de análise de solo utiliza a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama para determinação da concentração de metais como Cu, Zn, Mn e Fe. O princípio fundamental desta técnica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2006).

A chama tem a finalidade de transformar íons e moléculas em átomos no estado fundamental que absorverão a radiação de comprimento de onda característico proveniente da fonte de radiação, para consequentemente, ser determinada a concentração do elemento de

interesse (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2006). Um esquema do Espectrômetro de absorção atômica com chama pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de um Espectrômetro de absorção atômica com chama. Fonte: Krug, Nóbrega e Oliveira (2006)

O tipo de chama mais utilizado em FAAS é a mistura ar/acetileno (em uma proporção relativamente elevada de oxidante em relação do combustível que pode atingir temperaturas perto de 2250 °C (SOARES et al., 2013) e é a mais utilizada para análises elementares com concentrações na ordem de mg L^{-1} (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2006). Existe também a mistura óxido nitroso/acetileno que alcança temperaturas maiores de até 2850 °C permitindo a atomização de diversos elementos refratários que não atomizam eficientemente na chama ar-acetileno.

A FAAS não tem alta sensibilidade, sendo os Limites de Detecção (LDs) na ordem de mg L^{-1} , e comparada ao ICP OES tem a desvantagem de não ser multielementar. Os métodos espectrométricos com fonte de plasma são mais sensíveis e apresentam melhores LDs, geralmente em $\mu\text{g L}^{-1}$, (BOSS; FREDEEN, 1999) devido a formação do plasma atingir temperaturas muito mais elevadas que a chama e o tempo de residência ser maior. Este plasma é induzido por um campo eletromagnético sustentado por um gerador de radiofrequência (ABREU JÚNIOR et al., 2009) e formado por um gás parcialmente ionizado cujas propriedades dependem significativamente da ionização deste gás utilizado, podendo atingir temperaturas entre 5000° e 10000° K (SOARES et al., 2013). O gás mais utilizado é o argônio, devido à alta energia de ionização (15,7 eV), ao seu espectro de emissão simples e pelo seu custo.

Por ser uma técnica multielementar, podendo determinar até 70 elementos diferentes por amostra, o uso do ICP para fins de análise química do solo se tornou muito mais atrativo que outras técnicas analíticas na sua hifenação com espectrometria de emissão atômica (ICP OES) e com espectrometria de massas (ICP MS) (ABREU JÚNIOR et al., 2009), além de apresentar vantagens como maior sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade (SOARES et al., 2013).

No sentido de minimizar o volume de amostras para análises, diminuir custos e tempo, simplificar o preparo da amostra e eliminar possíveis contaminações, vem ganhando destaque nos últimos anos a análise direta na amostra sólida. Técnicas como a Fluorescência de Raios X (XRF) ou a Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS) são exemplos destas aplicações, onde a amostra necessita de pouco, ou nenhum preparo prévio, reduzindo significativamente o tempo de análise, o custo total da determinação e a geração de resíduos.

Usualmente, segundo Nomura et al. (2016, apud SULCEK; POVONDRA, 1989), para a análise de amostras sólidas, como já dito anteriormente, é necessária a conversão do sólido em solução aquosa e os métodos para estes fins são eficientes de modo geral, porém têm algumas desvantagens, como um longo tempo de preparo e maior risco de ocorrer erros sistemáticos, tanto por contaminações, como perdas por volatilização, causando prejuízo na precisão e exatidão dos resultados finais.

Outro aspecto é que a avaliação da contaminação do solo, geralmente, exige que um número elevado de amostras sejam coletadas de forma sistemática para que seja possível a interpretação e avaliação do real risco ambiental. Todavia, um número elevado de amostras acarreta em elevados custos e tempo de análise, muitas vezes limitando a área de investigação. Assim, eliminar etapas da análise química, ou simplificá-las pode minimizar estes problemas, permitindo que a investigação ambiental seja mais efetiva.

A técnica analítica de Fluorescência de Raios X (XRF) fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos contidos na amostra, quando devidamente excitados (ABREU JÚNIOR et al., 2009). Na Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF - Energy Dispersive X Ray Fluorescence) a amostra é incidida por radiações oriundas de um feixe de raios X ou por uma fonte radioativa, fazendo com que ao incidirem nos átomos da amostra, os elétrons das camadas próximas do núcleo ganhem energia e venham para as camadas mais exteriores. As vacâncias assim criadas são imediatamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas e simultaneamente há

emissão de raios X característicos dos elementos presentes na amostra que são detectados por um detector localizado próximo a amostra.

A XRF, de acordo com Abreu Júnior et al. (2009), tem sido empregada para qualificação e quantificação da composição química em vários tipos de matrizes por ser não-destrutiva, não necessitar de um pré-tratamento da amostra e permitir a determinação simultânea de vários elementos, com baixo custo e de modo rápido. De modo geral, embora tenha menor sensibilidade analítica e maior interferência espectral, a técnica apresenta vantagem de custo bastante reduzido comparada a outras técnicas de Raio X e tem sido usada em uma série de aplicações em amostras sólidas (ABREU JÚNIOR et al., 2009). Porém, tem a desvantagem de requerer métodos teóricos e experimentais para correção do efeito de matriz.

Existe também a análise direta da amostra utilizando lasers, a Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy) que requer o mínimo ou nenhum pré-tratamento das amostras, é uma nova técnica analítica, simples, rápida, sensível, multielementar e de baixo custo, (PAPAI et al., 2017). O LIBS utiliza energia pulsada do laser (tipicamente dezenas a centenas de milijoules por pulso) para a ablação que vaporiza uma pequena quantidade da amostra (10-300 µg), e geração de plasma como fonte de excitação. Neste plasma os elétrons interagem e se recombinaem com íons para liberar energia e durante a relaxação, os átomos, íons e moléculas excitadas no plasma emitem um espectro de emissão característico do material da amostra (NUNES, 2010), sendo os espectros emitidos usados para a identificação e quantificação destas espécies (PAPAI et al., 2017).

Apesar das vantagens e versatilidade do LIBS, é necessário prestar atenção a algumas condições de contorno para a análise quantitativa (SANTOS Jr. et al., 2012). Como por exemplo, a falta de homogeneidade da amostra (analito), podendo ser uma condição que reflita um erro devido à massa relativamente pequena que é vaporizada no processo de ablação (quando a massa das porções de teste não reflete a composição real da amostra global, é necessário um passo de fragmentação para melhorar a distribuição de tamanho de partícula e micro homogeneidade) e a falta de materiais de referência certificados (CRMs) para a calibração.

De acordo com Santos Jr. et al. (2012), o sistema LIBS mais utilizado emprega um laser pulsado, uma lente de foco para gerar um plasma na superfície da amostra, um pequeno telescópio para coletar parte da emissão do plasma e um espectrômetro equipado com um detector adequado.

Com base nas vantagens da análise direta de sólidos, um dos objetivos deste trabalho é empregar essas técnicas na análise direta no dispositivo de amostragem passiva, e, neste caso, eliminar ou minimizar o preparo da amostra.

Com as concentrações dos elementos de interesse conhecidas, pode-se utilizar destas para elaborar os mapas de contaminação, utilizando ferramentas como a Krigagem.

2.7 Krigagem

Nos últimos anos vem ocorrendo um avanço e um maior uso dos Sistemas de Informação Geográfica (SIGs). Os métodos convencionais utilizados para análise de dados de georreferenciamento utilizam dados no formato vetorial, como pontos e linhas para poder representar as características físicas/geográficas das áreas de estudo, como por exemplo, se temos um estado para se analisar e a análise for em nível municipal, todo um município assumirá somente um valor único e seu vizinho outro valor único. Assim, o contraste entre eles pode ser imenso e o mapa final acaba por parecer uma verdadeira “colcha de retalhos” (JAKOB, 2002).

De acordo com Jakob (2002), para melhorar esta metodologia de análise de dados, podemos nos basear na interpolação destes, ou seja, no método de krigagem. Assim, os valores intermediários dos dados são conservados e o resultado final é uma superfície contínua, mais suavizada, minimizando os contrastes.

A krigagem ordinária, de acordo com Motomiya (2006) é um método de interpolação de dados, que usa a dependência espacial entre amostras vizinhas para estimar valores em qualquer posição dentro do espaço analisado, ao qual o modelo do foi ajustado, sem tendência e com variância mínima. Esta estimativa nada mais é do que uma média ponderada dos valores observados. Ou seja, utilizando a krigagem, que é baseada em um processo de estimativa de valores variáveis distribuídas no espaço, ou, um método de estimativa por médias móveis, podemos melhorar a visualização e a real distribuição destes (LANDIM, 2016).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostras

Nos experimentos realizados em laboratório para a confecção do dispositivo utilizou-se um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), coletado na camada de 0 a 20 cm na região de Itirapina – SP. Este foi seco a 80 ° C por 12 horas e peneirado (2 mm). Os experimentos em campo foram realizados em dois locais distintos, um localizado no campus da ESALQ em Piracicaba – SP, contendo um Nitosolo com textura argilosa a média e outro localizado no Instituto de Zootecnia no município de Nova Odessa, onde havia um antigo aterro sanitário, solo este com textura argilosa, sem classificação.

3.2 Materiais e equipamentos

Utilizou-se papéis de filtro de 1,5 mm de espessura, Fitec ®, gramatura de 650 g m⁻² e a resina de troca catiônica (Membranes International - CMI-7000S) para a confecção dos dispositivos analíticos.

Foi empregada uma mesa agitadora Orbital BT 645/T – Biothec, um banho ultrassônico Limp Sonic – Ciencor também foram utilizados, assim como os equipamentos: Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (AA240FS Fast Sequence Atomic Absorption Spectrometer – Varian), um ICP – OES (iCap 7000 series ICP Spectrometer – Thermo Scientific), um Fotômetro de chama (B262 – Micronal), um micro X ray fluorescence. XRF (Orbis PC – Edax), um Energy Dispersive X ray fluorescence EDXRF portátil (SD com filtro amarelo - Bruker Tracer III), um EDXRF (720 -Shimadzu) e um Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS) com laser Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) a 1064 nm, e utilizado um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha) equipado com óptica Echelle (distância focal de 25 cm e abertura numérica de 1:10) e detecção por um ICCD.

3.3 Dispositivo de amostragem

O dispositivo elaborado neste trabalho é constituído por uma parte de papel e outra de resina, como demonstrado na Figura 8. O fluxograma demonstrado na Figura 9 tem o objetivo de facilitar o entendimento da sequência de testes realizada, desde a confecção e validação do dispositivo até sua aplicação na área de estudo, passando pelos pré-testes em laboratório e também em campo.

Figura 8 – Dispositivo composto por papel e resina

Figura 9 – Fluxograma apresentando as principais etapas, da confecção até aplicação do dispositivo em área de estudo

3.3.1 Tipo e formato do dispositivo em papel

O dispositivo foi construído por duas partes: o papel e a resina. O papel utilizado foi o papel de filtro com gramatura de 650 g m^{-2} . Com o objetivo de concentrar os elementos da solução do solo na parte superior dos dispositivos de papel, foi escolhido o formato similar à letra “T”, com as dimensões de $2,5 \times 5,0 \text{ cm}$ na parte superior e $2,0 \times 9,0 \text{ cm}$ na parte inferior, que é introduzida ao solo.

3.3.2 Condicionamento do papel

O papel foi lavado antes de seu uso e nesta lavagem ele foi imerso por 24 h em HCl 0,1 mol L⁻¹. Agitado em 130 rpm por 15 min, colocado em banho ultrassônico por 10 min, seguido de lavagem com água deionizada por 5 vezes e secagem em estufa a 60°C. Em cada etapa trocou-se a solução utilizada, de acordo com trabalho de Kamogawa (2012).

3.3.3 Condicionamento da resina

Primeiramente foram determinados as dimensões e o modo de pré-tratamento da resina, onde para este segundo em um primeiro momento, seguiu-se as instruções do fabricante, onde as resinas foram imersas em solução de NaCl 5% (m/v) por 12 horas sob agitação em mesa agitadora orbital (MEMBRANES INTERNACIONAL, 2015). O tamanho determinado para a resina foi de 1,7 x 1,7 cm² e utilizou-se um furador regular Premium marca Toke e Crie, nestas dimensões, facilitando o processo de preparação do dispositivo.

Testes foram realizados com a resina condicionada em solução de NaCl 5% (m/v) e posteriormente em soluções de HCl, tendo sua concentração definida por um planejamento fatorial completo 2³, tendo como variáveis: i) Concentração do HCl (0,5 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹); ii) Tempo de contato da resina com a solução (24 e 72 horas); iii) Modo de condicionamento (agitação ou estática).

3.3.4 Extração química dos EPT da resina

Primeiramente, para se determinar a eficiência de extração dos EPT da resina, realizou-se um teste variando-se o tempo de agitação da resina em contato com a solução extratora (HCl 1,0 mol L⁻¹) com o objetivo de se verificar em qual tempo ocorre a melhor extração. Os tempos testados foram de 30, 60, 90 e 120 minutos.

Para definir o procedimento de extração, foram utilizadas três soluções padrões com diferentes concentrações de Cu (0,3, 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, ou seja, 19,06; 31,77 e 63,54 mg L⁻¹ respectivamente), mantida em contato com a resina por 24 horas sob agitação circular horizontal à 220 rpm. Após este tempo, a resina foi retirada da solução e adicionada em 25 mL HCl 1,0 mol L⁻¹ e mantida em contato pelo tempo estipulado no teste acima, em agitação a 220 rpm. Retirou-se a resina da solução e realizou-se a leitura do extrato em

Espectrômetro de Absorção Atômica com chama. Comparou os resultados obtidos na extração com a concentração das soluções mantidas em contato com a resina.

3.3.5 Teste de seletividade

Realizou-se um teste de seletividade da resina com o objetivo de se identificar a ordem em que os elementos são adsorvidos pela mesma. O teste foi realizado com o preparo de uma solução padrão de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ dos elementos que preferencialmente são encontrados no solo e alguns elementos potencialmente tóxicos (Ca, Mg, K, Na, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Ni, e Cr). Transferindo 25 mL desta solução à frascos de 50 mL e uma resina, condicionada segundo o item 3.3.3. Estes foram agitados por três tempos: 5, 10 e 15 minutos. Cada tratamento foi realizado em triplicata.

Ao término do período de agitação estabelecido, a resina foi retirada da solução padrão, lavada com água deionizada, seca com papel absorvente, novamente adicionada a 25 mL da solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e mantida em agitação por 1 hora para proceder a extração dos metais retidos. As determinações foram realizadas em Espectrômetro de Absorção Atômica com chama para os elementos Ca (422,7 nm), Mg (285,2), Al (396,1 nm), Cu (327,4 nm), Fe (372,0 nm), Mn (279,5 nm), Zn (213,9 nm), Pb (217,0 nm), Ni (232,0 nm) e Cr (357,9 nm) e em Fotômetro de Chama para K e Na. Em todos os elementos, exceto no Al (que se utilizou uma chama de Óxido Nitroso) utilizou-se a chama Ar – Acetileno.

3.3.6 Determinação da capacidade máxima de adsorção da resina

Para determinação do máximo de adsorção da resina, realizou-se um teste onde a mesma foi inserida em uma solução de Cu $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e mantida em contato sob agitação por 24 horas, posteriormente realizada a extração com 50 mL de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação por 1 hora e determinado em Espectrômetro de Absorção Atômica com chama nas mesmas condições anteriormente citadas.

Outro teste foi realizado, em conjunto com o teste acima descrito, para obter a recuperação das concentrações extraídas com a resina e determinar a porcentagem desta recuperação de acordo com a concentração adicionada. Para isso, concentrações de $1,0$ e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram utilizadas e manipuladas da mesma maneira descrita acima.

3.3.7 Extração química dos EPT do papel

Na extração do papel foi utilizado o mesmo procedimento desenvolvido por Kamogawa (2012) onde a cabeça do papel (parte superior) é cortada em pequenos pedaços e adicionada em um tubo de centrifuga de 50 mL com 10 mL de HCl 0,1mol L⁻¹. Este foi inserido em um banho ultrassônico por 15 minutos. Após retirá-lo, foi filtrado em papel quantitativo faixa azul com filtragem lenta (140 segundos por 100 mL) de 2,0 micras com gramatura de 80 g m⁻² e realizou-se a determinação das concentrações no extrato.

3.3.8 Acoplamento da resina ao papel

Para o acoplamento da resina ao papel, foram realizados testes para se avaliar a melhor configuração. Os testes consistiram em adicionar o papel e a resina ao solo contaminado junto (acoplados), separados e lado a lado.

O experimento consistiu na transferência de 330 g de solo LVA contaminado com 760 mg kg⁻¹ de Cu para frascos de 300 mL de volume, a adição dos dispositivos (Figura 10) e posteriormente a adição de água até 100% da capacidade de campo, totalizando 75 mL.

Figura 10 – Representação do dispositivo no solo. (a) papel + resina (acoplados), (b) papel + resina (separados), somente o (c) papel e somente a (d) resina.

Para o acoplamento, o conjunto foi furado no local onde há o encaixe da resina com o papel, passado um fio de pesca (100% poliamida, 0,30 mm) e adicionado uma gota de cola quente, de forma com que o fio fique para fora do solo quando o dispositivo seja introduzido, facilitando a sua retirada. Este acoplamento pode ser visualizado na Figura 8, demonstrada anteriormente.

Os dispositivos foram inseridos no solo e retirados depois de 56 horas. Após secos e limpos com auxílio de uma escova, foram submetidos à extração descrita nos itens 3.3.4 e 3.3.7. Os resultados foram comparados para se determinar a configuração do dispositivo que mais extraiu Cu do solo.

Para se certificar que o resultado obtido acima responde bem a diferenças de concentrações, foi realizada uma correlação das concentrações encontradas no solo fortificado com Cu nas concentrações de 0, 35, 80, 250 e 760 mg kg⁻¹, com as concentrações encontradas pela extração do dispositivo. Os valores das concentrações utilizadas foram escolhidos com base nos valores orientadores da CETESB de 2014, onde o valor de Referência de Qualidade é de 35 mg kg⁻¹, e o valor de Intervenção Agrícola é de 760 mg kg⁻¹. O dispositivo foi mantido em contato por 72 horas, retirado e extraído com HCl, de acordo com a metodologia descrita em 3.3.4 e 3.3.7. Desta forma, avaliou-se a resposta do dispositivo frente às diferentes concentrações, observando sua linearidade.

3.3.9 Determinação de EPT direta do sólido por fluorescência de raios X

Com o objetivo de se conhecer como os elementos ficaram distribuídos no papel, realizou-se um outro teste, onde a parte do dispositivo em papel foi mantido em contato, por 24 horas, com soluções contendo cobre, zinco, cromo e níquel, nas concentrações de 0; 0,1; 0,5 e 1,0 g L⁻¹. Estes foram mapeados utilizando a técnica de fluorescência de raios X no equipamento μ XRF (Orbis PC – EDAX) com tubo de Rh, 40 kv, 400 μ A e feixe de 2 mm. Desta forma, foi possível conhecer a mobilidade e afinidade destes elementos com o papel.

Duas resinas também foram inseridas ao solo e mantidas em contato, uma por 7 dias e outra por 14 dias, para posterior mapeamento no mesmo equipamento com a finalidade de se visualizar a distribuição dos elementos nas mesmas. Os elementos verificados foram: Al, Ca, Cu e Fe.

Realizou-se também um experimento para se verificar a concentração do elemento no dispositivo (papel e resina), utilizando o EDX portátil (Bruker Tracer III – SD com filtro amarelo) e o EDXRF (Shimadzu – 720).

3.3.10 Determinação de EPT direta do sólido por LIBS

Os mesmos dispositivos inseridos nas amostras de solo contaminado do item 3.3.8, antes de passarem pelo procedimento de extração com ácido, foram analisados pelo LIBS. As determinações foram realizadas nas duas partes do dispositivo: parte superior do papel e resina. Foram utilizados as seguintes condições do equipamento:

Papel: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 230 mJ de energia, 50 J cm⁻² de fluência e 25 pulsos;

Resina: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 230 mJ de energia, 50 J cm⁻² de fluência e 15 pulsos.

Como pode ser observado na Figura 11, foram realizados 10 pontos de amostragem no papel (a) e 5 pontos na resina (b). Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa Esawim (2006, versão 3.22), onde obteve-se o espectro médio dos pontos.

Figura 11 - Pontos distribuídos no papel com aproximadamente 1,25 cm de distância entre um ponto e outro, formando um X (a) e pontos distribuídos na resina com a mesma distância (b)

Nestas mesmas amostras foram realizadas a análise química (extração da resina e do papel com HCl) do papel e da resina, e o Cu determinado com Espectrometria de Absorção Atômica com chama como descrito no item 3.3.7 e 3.3.4. Os resultados obtidos foram comparados entre as duas técnicas.

3.4 Procedimentos para avaliação do desempenho analítico do dispositivo

3.4.1 Determinação da variação das medidas fornecidas pelo dispositivo

Foi realizado um pré-teste no campo, em uma área de 25 m² (5 m X 5 m) ao lado da estação meteorológica da ESALQ (Latitude: 22°42'12, Longitude: 47°37'25) com o objetivo

de se verificar a variação (desvio padrão) da extração dos elementos pelo dispositivo, em áreas próximas, de até 40 cm de distância, como em áreas mais distantes, de até 1 metro de distância (consideradas homogêneas) além de fazer uma simulação do que será realizado na área de investigação onde o procedimento de krigagem será efetuado. Outro objetivo foi o de entender as dificuldades práticas e assim determinar as melhores formas de superá-las.

Para isso, traçou-se uma malha de amostragem segundo a Figura 12, onde as áreas foram separadas e numeradas de 1 a 9. Todos os dispositivos foram inseridos no solo seguindo o mesmo procedimento: fez-se uma abertura no solo, com a ajuda de uma cavadeira reta, que foi encapada com um plástico e inserido ao solo até aproximadamente a altura do dispositivo, como mostra a Figura 13 (a). Retirou-se a cavadeira do solo e o dispositivo foi inserido, assim como apresentado na Figura 13 (b). Quando o dispositivo estava introduzido na pequena fenda, a cavadeira foi inserida no solo ao lado empurrando-o para que fique em total contato com o dispositivo (Figura 13 (c)), uma imagem do dispositivo inserido no solo pode ser observada na Figura 13 (d).

Figura 12 - Imagem da área e dos pontos distribuídos

Figura 13 – Apresentação passo a passo da metodologia de inserção do dispositivo no solo onde (a) abertura no solo utilizando-se uma cavadeira reta encapada com plástico, (b) abertura onde o dispositivo é inserido, (c) cavadeira utilizada para empurrar o solo em direção ao dispositivo e (d) dispositivo inserido ao solo

Após 72 horas de contato, o dispositivo foi retirado do solo e a parte superior do papel foi separada, assim como a resina, levados para análise no LIBS e posterior extração química com ácido clorídrico. A resina antes de ser analisada foi lavada com água deionizada para a eliminação do solo retido à superfície. Amostras do solo também foram coletadas (1 amostra em cada metro quadrado em que foram inseridos os dispositivos) e os elementos extraídos com Mehlich I (H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1}).

Para a determinação do LIBS foram utilizados como respostas as áreas dos picos, que são demonstradas pelo próprio software ESAWIN. Escolhido os comprimentos de onda de forma a eliminar as interferências espectrais (Tabela 2), as áreas foram calculadas.

Tabela 2 - Comprimentos de onda utilizados, onde I representa linha atômica e II linha iônica

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Al I	308,216
Ca II	315,887
Cu I	324,754
Fe II	266,466
Mg I	285,213
Mn II	294,920
Zn I	213,855

Testes para se verificar o melhor tipo de amostragem no papel foram realizados antes das análises efetivamente, e pudemos observar que a técnica de fazer rastros (Rastering), ou seja, um ponto quase sobrepondo o outro, formando uma “linha”, ao invés de pontos mais espaçados, demonstravam resultados mais satisfatórios, ou seja, os sinais eram maiores, pois houve um acúmulo de sinal.

Portanto, foram realizados 3 rastros no papel, como mostra a Figura 14, um mais no alto da parte superior, outro no meio e outro mais abaixo.

Figura 14 - Traços do dispositivo de papel (rastering)

Nestes rastros as condições utilizadas do equipamento foram:

Papel: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 230 mJ de energia, 50 J cm⁻² de fluência e 50 pulsos.

Para a resina foram realizados 5 pontos, como no primeiro ensaio demonstrado na Figura 12 b, nas mesmas condições anteriores.

Devido ao objetivo pretendido, não houve necessidade de se preparar uma curva padrão para quantificação. Apenas os valores de intensidade puderam ser utilizados para este fim. A determinação de um papel e uma resina como branco, ou seja, sem o contato com os elementos, também foi realizada.

Para a extração química foram realizados os mesmos procedimentos já descritos anteriormente, de extração com HCl 1,0 mol L⁻¹ para resina e HCl 0,1 mol L⁻¹ para o papel.

As amostras de solo foram secas em estufa a 60°C e peneiradas com peneira de abertura de 2 mm. Destas amostras pesou-se 5 g de solo em frascos plásticos e adicionou-se 25 mL de solução Mehlich 1 (mistura de H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹), agitou-se em mesa agitadora (120 rpm) por 5 minutos (EMBRAPA, 2009). Filtrou-se a mistura e o filtrado foi analisado em Espectrômetro de Absorção Atômica com chama.

3.4.2 Alteração do tempo e modo de amostragem

Após analisar os resultados obtidos no teste anterior, verificou-se que era necessário alterar a metodologia de amostragem, visto que os resultados encontrados apresentaram um desvio padrão entre os valores muito alto.

O tempo de contato foi testado em 72 horas, 7 e 14 dias. Foram testados os mesmos três tempos tanto com a adição de água, como a não adição da mesma no modo de inserção do dispositivo como descrito anteriormente na Figura 14. Mas, a forma de introdução do dispositivo também foi testada de outro modo, sendo este inserido em um ângulo de 45° com o solo como mostra a Figura 15, para assim facilitar sua introdução e seu contato com o solo, visto que desta maneira, não há necessidade de se introduzir o escavador dos dois lados e empurrar para reforçar o contato do solo com o dispositivo, e sim apenas compactar com mais facilidade utilizando o peso do corpo, para que assim o solo possa ficar bem próximo ao dispositivo. Os dispositivos após serem retirados do campo foram analisados por LIBS.

Figura 15 – Modo de inserção do dispositivo no solo formando um ângulo de 45°

Foram realizados neste teste, para determinação por LIBS, 5 rastros no papel e 25 pontos na resina, como mostra a Figura 16.

As condições utilizadas foram:

Papel: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 230 mJ de energia, 50 J cm⁻² de fluência e 50 pulsos;

Resina: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 230 mJ de energia, 50 J cm⁻² de fluência e 15 pulsos.

Após determinação com LIBS, os elementos foram extraídos do papel e da resina com HCl e determinados por ICP OES.

Figura 16 – Distribuição do rastro (rastering) no papel e distribuição dos pontos na resina

3.4.3 Alteração da forma de inserção do dispositivo no solo

Analisando os resultados obtidos no teste acima, foi elaborado um terceiro teste de campo, onde o modo de inserção do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo foi testado nos três tempos já citados (72 horas, 7 e 14 dias) e com a adição ou não de água. O experimento foi realizado em triplicata. Os dispositivos foram analisados por LIBS, nas mesmas condições do experimento anterior, e posterior extração com HCl e determinação em ICP OES.

3.5 Aplicação do dispositivo de amostragem passiva em área de estudo

Com o objetivo de se realizar o mapeamento através da krigagem, foi realizada a aplicação do dispositivo em uma área supostamente contaminada localizada no Instituto de Zootecnia no município de Nova Odessa (Latitude: 22°46'04,31"; Longitude: 47°16'56,78") de 25 x 25 m², divididas em subáreas de 5 x 5 m². Em cada subárea foram coletadas uma amostra de solo, e colocados 3 dispositivos de amostragem passiva seguindo o tratamento mais adequado, determinado pelo teste acima (14 dias com água). As subáreas foram separadas como mostra a Figura 17, de acordo com a Distribuição Sistemática com malha quadrada, onde a amostragem do solo e a inserção dos dispositivos ocorreram no centro de cada subárea.

Figura 17 – Distribuição Sistemática com malha quadrada utilizada na amostragem realizada

Desta forma, a área ao redor do dispositivo inserido ao solo foi molhada e os mesmos deixados em contato por 14 dias. Na Figura 18 pode-se observar a área amostrada (a) e o modo de inserção dos dispositivos no solo (b).

Figura 18 – Área experimental (a) e modo como os dispositivos foram inseridos no solo (b)

Após o tempo determinado, foi realizada a coleta dos dispositivos, separando a parte em papel, da parte da resina, como demonstrado na sequência da Figura 19. Houve chuva durante o período em que os dispositivos estavam inseridos no solo.

Figura 19 – Coleta do papel (a) armazenamento em local identificado (b), coleta da resina, (c), armazenamento em local identificado (d)

Primeiramente, as partes papel e resina foram analisadas por LIBS e a amostragem buscou explorar a maior área de ambas as partes. Na Figura 20 pode-se verificar o resultado da amostra utilizando-se o rastering automático, ou seja, o amostrador foi configurado para se movimentar na direção escolhida automaticamente, mecanizando o processo de leitura.

Nestes rastros as condições utilizadas do equipamento foram:

Papel: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 110 mJ de energia, 25 J cm⁻² de fluência e 80 pulsos em 5 Hz.

Resina: 5 μ s de integração, 17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 2 μ s de tempo de atraso (delay), 110 mJ de energia, 25 J cm⁻² de fluência e 50 pulsos em 10 Hz.

Foi indispensável alterar-se a frequência de ciclos de 10 para 5 Hz no papel, por ser uma área maior e consequentemente necessitar de mais pulsos que na resina. Neste caso, a leitura de uma amostra de papel durou 2 minutos e uma amostra de resina durou 4 minutos.

Figura 20 - Amostragem utilizando o rastering automático na resina (a) e no papel (b) na análise com LIBS

A extração química do dispositivo seguiu os itens 3.3.5 e 3.3.6 para papel e resina, respectivamente. O método de extração utilizado para as amostras de solo foi o do Mehlich 1 (EMBRAPA, 2009) e o EPA 3050b com determinação em ICP-OES, (USEPA, 1996).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do dispositivo

4.1.1 Tipo e formato do dispositivo em papel

Para decisão do tipo do papel, levou-se em consideração sua gramatura, pois para a finalidade proposta, de introdução do mesmo no solo, uma maior gramatura facilita esta introdução, transferindo eficientemente a solução do solo para a extremidade superior do dispositivo, além de apresentar uma ótima resistência mecânica, podendo ficar introduzido no solo por vários dias sem sofrer deformação ou degradação.

No trabalho de Kamogawa (2012), foi observado que a maior área de contato do dispositivo com o solo aumentou a evaporação em cerca de 4% comparativamente aos dispositivos de menor dimensão. Maiores áreas externas também proporcionam maior evaporação, como observado pelos dispositivos com formato em "T".

Neste trabalho, utilizando os resultados encontrados em Kamogawa (2012), o papel foi recortado, como mostra a Figura 21 no formato "T" com as dimensões de 2,5 x 5,0 cm na parte superior ("cabeça") e 2,0 x 9,0 cm na parte inferior ("pescoço"), que é introduzida ao solo.

Figura 21 - Dispositivo de amostragem em papel e suas dimensões

4.1.2 Condicionamento do Papel

Para observar se o condicionamento do papel foi efetivo seguindo o método proposto no item 3.3.2, foram realizadas análises do papel em branco. Os resultados encontrados foram muito satisfatórios, mostrando que o papel não contém quantidades significativas dos elementos de interesse, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações dos elementos de interesse encontradas no papel após condicionamento determinados por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

Elemento	Concentração (mg L⁻¹)
Ca	0,187
Mg	0,000
Cu	0,003
Zn	0,156
Mn	0,002
Fe	0,333
Al	0,020

4.1.3 Condicionamento da resina

O teste realizado para modificar o condicionamento da resina, como citado no item 3.3.3 demonstrou que quando a mesma é condicionada com o ácido clorídrico, consegue-se extrair mais eficientemente os elementos do solo, de acordo com a Tabela 4. Acredita-se que seja pelo fato do íon H⁺ do ácido, além de trocar com os elementos presentes na solução do solo, acidifica o entorno da resina, solubilizando os elementos que estejam fracamente adsorvidos ao solo, podendo desta forma ser comparado à liberação dos exsudatos pelas plantas.

Tabela 4 - Concentrações encontradas nas diferentes formas de condicionamento

Parâmetros	Concentração (mg L⁻¹ de Cu²⁺)
Resina somente com NaCl	1,39
Resina com H ⁺	4,56

A concentração do HCl utilizada para o condicionamento também foi avaliada, assim como o modo e o tempo de condicionamento através de um planejamento fatorial 2^3 . Na Tabela 5 abaixo, encontram-se os valores dos efeitos encontrados, onde pode visualizar que o maior efeito foi proporcionado pela concentração do ácido utilizada. Como o valor deste efeito foi positivo, a concentração deve ser utilizada em seu maior nível, ou seja, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As outras duas variáveis não demonstraram efeito significativo, sendo assim, podem ser utilizadas em quaisquer um dos dois níveis, sendo o tempo de contato de 24 ou 72 horas e o modo de condicionamento estático ou em agitação.

Tabela 5 – Valores dos efeitos de cada variável avaliada

Efeito (%)	Variáveis
29,03	Concentração HCl (mol L^{-1})
3,22	Tempo de contato (h)
3,22	Modo de condicionamento

Assim, verificou-se também que não houve interações significativas e desta forma, após estes testes foi determinado um novo procedimento para condicionamento da resina, que consiste em: 1) Mergulhar a resina em solução de NaCl 5% por 12 horas; 2) Lavar 5 vezes com água deionizada; 3) Deixar 24 horas em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl em agitação constante; 4) Lavar com água deionizada.

4.1.1 Determinação de EPT na resina por extração química

A Figura 22 mostra os resultados obtidos em concentração de Cu (mg L^{-1}), em função do tempo de agitação da resina com a solução ácida, em mesa agitadora horizontal. Com estes valores, pôde-se determinar o tempo de 60 minutos como o melhor tempo, qual extraiu maior concentração do elemento.

Figura 22 - Resultados da concentração de Cu obtida em função do tempo de agitação

Como resultados do teste de extração do analito da resina, obtivemos o gráfico demonstrado na Figura 23, onde há a correlação das concentrações das soluções padrões e as concentrações encontradas após a extração da resina.

Figura 23 – Correlação das concentrações das soluções padrões e das concentrações encontradas pela extração da resina

O R^2 encontrado foi de 0,9981 e através da análise do teste de regressão encontrado na Tabela 6 percebeu-se que a regressão é significativa e que há forte relação entre as variáveis x (concentração extraída pela resina) e y (concentração teórica). O F de significação obtido foi de 0,0009, muito menor que 0,05, mostrando que 0,09% da regressão não possui diferença significativa. O R^2 ajustado de 0,9972 indica que 99,72% da variável independente explica a variável dependente. O valor de P também se mostrou menor que 0,05 indicando forte evidência de relação entre os métodos comparados, além dos 95% inferiores e superiores também demonstrarem uma ótima correlação entre as variáveis.

Tabela 6 – Estatística da Regressão para comparação das concentrações extraídas, com as concentrações das soluções padrões

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9991
R-Quadrado	0,9982
R-quadrado ajustado	0,9973
Erro padrão	1,2086
Observações	4,0000

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	1595,971	1595,971	1092,590	0,0009
Resíduo	2	2,921	1,461		
Total	3	1598,892			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	0,18	0,96	0,18	0,87	-3,96	4,31
Variável X 1	0,86	0,03	33,05	0,00	0,75	0,98

4.1.2 Teste de seletividade

Após teste de extração em diferentes tempos, foi calculada a média dos valores das leituras em triplicadas realizadas. Nenhum valor discrepante foi encontrado. Pudemos visualizar, como mostrado na Figura 24, um comportamento semelhante em quase todos os elementos, (exceto o Ca e o Mg) onde no tempo de 15 minutos houve uma maior adsorção dos mesmos na resina. Levamos em conta esse tempo para estabelecer a ordem de seletividade.

O elemento Na também foi testado, porém como no primeiro preparo da resina utiliza-se o reagente NaCl, os valores não foram satisfatórios, por isso eles não encontram-se computados.

Figura 24 - Variação da concentração dos elementos em função do tempo de contato com a resina

A ordem de seletividade encontrada foi:

$Al > Zn > Cu > Pb = Mg > Fe > Mn > Ni > Cr > K > Ca$

O Ca apresentou uma maior adsorção nos primeiros 5 minutos, porém ao continuar em contato, outros íons podem tê-lo deslocado, por isso, sua concentração diminuiu, assim aconteceu também com o Mg. Pode-se verificar ainda, que embora exposta a vários elementos com seletividades diferentes, a resina conseguiu reter quantidades expressivas de todos eles, ou seja, ela tem capacidade de adsorver vários elementos, sem dar preferência à apenas alguns deles.

4.1.3 Determinação do máximo de adsorção da resina

Conforme descrito no item 3.3.6, realizou-se extração da resina após esta ser colocada em contato com soluções de 0,5, 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹ de Cu. Na Tabela 7 pode-se verificar as concentrações, em mmol L⁻¹ das soluções e as concentrações recuperadas.

Tabela 7 – Concentração de Cu na solução, concentração extraída pela resina e concentração remanescente na solução

$[Cu^{2+}]$ adicionada	Extraído pela resina	$[Cu^{2+}]$ remanescente
$mmol L^{-1}$		
0,5	0,5	0,0
0,5	0,5	0,0
0,5	0,5	0,0
1,0	0,9	0,0
1,0	0,9	0,0
1,0	0,9	0,0
5,0	2,3	2,1
5,0	2,3	2,2
5,0	2,3	2,3
0,0	0,0	0,0

Como pode ser observado, na concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ foi recuperado um total de 93,24 % do Cu adicionado. Já na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a recuperação foi de 89,43 %. E, na concentração de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ houve apenas 46,09 % de recuperação, o que indica uma saturação da resina. Com isso determinou-se, um máximo de aproximadamente 147 mg L^{-1} a cada $2,89 \text{ cm}^2$ de resina, o que corresponde a 50 mg de Cu por cm^2 de resina ou a $1,57 \text{ mmol}_c \text{ cm}^{-2}$.

4.1.4 Acoplamento da resina ao papel

Foram realizados testes para determinar se a resina e o papel teriam melhor desempenho acoplado ou não. Como observa-se através da Tabela 8, uma maior concentração de Cu foi encontrada quando o papel e a resina estavam em conjunto, ou seja, acoplados um ao outro. Acredita-se que a resina ajuda na absorção dos elementos pelo papel, pois ela solubiliza os elementos fracamente adsorvidos pelo solo, fornecendo mais elementos à solução do solo. Assim, pode-se perceber que mesmo somando as concentrações da resina e do papel quando sozinhos, não conseguiu-se obter a mesma concentração de quando em conjunto.

Tabela 8 – Variação da concentração de Cu adsorvido pelo dispositivo (papel e resina) em conjunto (acoplados), separados e sozinhos

Metodologia	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão (mg L ⁻¹)
Papel + resina separado	51,36	0,47
Papel + resina conjunto	54,35	1,53
Resina	4,56	0,43
Papel	37,70	4,92

Para se confirmar o resultado acima demonstrado, realizou-se uma curva através de um solo contaminado com Cu nas concentrações de 0, 35, 80, 250 e 760 mg kg⁻¹. O conjunto papel e resina acoplado foi inserido no solo e após retirá-lo a extração com HCl do conjunto foi realizada. Os resultados são apresentados na Figura 25, e observa-se uma ótima correlação entre a concentração de Cu no solo, com a concentração de Cu obtida pelo dispositivo. Mostrando desta forma que o dispositivo responde as alterações de concentração proporcionalmente.

Figura 25 – Correlação entre os valores de Cu adicionados ao solo, e os valores encontrados pela extração do dispositivo

Como o R^2 encontrado foi de 0,999 e pela análise do teste de regressão encontrada na Tabela 9 podemos perceber que a regressão é significativa e que há forte relação entre as variáveis x (concentração no solo) e y (concentração extraída pelo dispositivo). O F de significação obtido foi de 0,00001, muito menor que 0,05, mostrando que 0,001% da

regressão não é significativa. O R^2 ajustado de 0,9987 indica que 99,87% da variável independente explica a variável dependente. O valor de P também se mostrou menor que 0,05 indicando forte evidência de relação entre os métodos comparados, além dos 95% inferiores e superiores também demonstrarem uma ótima correlação entre as variáveis.

Tabela 9 – Estatística de Regressão para os valores de concentração encontrados pela extração do dispositivo e os valores de concentração adicionados ao solo

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9995
R-Quadrado	0,9990
R-quadrado ajustado	0,9987
Erro padrão	0,0479
Observações	5,0000

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	7,125	7,125	3109,839	0,00001
Resíduo	3	0,007	0,002		
Total	4	7,132			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	0,11	0,03	4,06	0,03	0,02	0,20
Variável X 1	0,00	0,00	55,77	0,00	0,00	0,00

4.1.5 Análise direta dos dispositivos por fluorescência de raios X

Com o objetivo de se verificar a mobilidade e afinidade dos elementos no papel, realizou-se um mapeamento no mesmo utilizando o μ -XRF, após terem sido deixados em contato por 24 horas com soluções multielementares de diferentes concentrações dos elementos Cr, Cu, Ni e Zn, como explicado no item 3.3.9. Primeiramente, o papel foi imerso totalmente nas soluções de 0; 0,1; 0,5 e 1,0 g L⁻¹ de Cr, Cu, Ni e Zn, e seu mapeamento é demonstrado nas Figuras 26, 27, 28 e 29 respectivamente.

Figura 26 – Mapeamento do elemento Cr no papel nas concentrações de 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) e 1,0 (4) g L⁻¹. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40

Figura 27 – Mapeamento do elemento Cu no papel nas concentrações de 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) e 1,0 (4) g L⁻¹. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40

Figura 28 – Mapeamento do elemento Ni no papel nas concentrações de 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) e 1,0 (4) g L⁻¹. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40

Figura 29 – Mapeamento do elemento Zn no papel nas concentrações de 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) e 1,0 (4) g L⁻¹. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40.

Com os mapas acima, pode-se notar que mesmo o dispositivo sendo inserido totalmente na solução, a adsorção não é uniforme em toda a área do papel, com alguns pontos de maior concentração nas extremidades. Efeito esse devido a migração das espécies avaliadas durante a etapa de secagem do papel. Para entender melhor esta migração um novo experimento foi realizado agora inserindo o papel na posição vertical, com contato na solução somente na base do dispositivo.

Esta inserção foi realizada em uma solução multielementar de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e outra de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ dos elementos Cu, Cr, Zn e Ni. O papel ficou em contato com a solução por 24 horas, foi retirado e esperou-se secar. Repetiu-se o mesmo procedimento descrito acima, com o equipamento μ -XRF nas mesmas condições. Obteve-se os mapas a seguir, demonstrados na Figura 30 e na Figura 31, ambas com os elementos Cr (1), Cu (2), Ni (3) e Zn (4).

Figura 30 – Mapeamento dos elementos Cr (1), Cu (2), Ni (3) e Zn (4) na amostra com concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40

Figura 31 – Mapeamento dos elementos Cr (1), Cu (2), Ni (3) e Zn (4) na amostra com concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Configurações utilizadas no μ -XRF: 1 mm de diâmetro da área investigada, sob vácuo, matriz de 32 x 25, tempo de 3 segundos de integração, EDS mode: Live time, Data type: Net Inte, Spectrum Map: 32 Bit e Map kv limit: 40

Pôde-se observar através destes mapeamentos, que os elementos em questão apresentaram diferentes mobilidades e afinidades, diferença esta que pode ser evidenciada na solução de maior concentração ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), onde em alguns elementos, maiores quantidades não subiram totalmente até o topo do papel, ficando parte no caminho. A diferença de distribuição, consequência da mobilidade variável, apresenta indicativos que medidas pontuais na superfície do papel podem não ser viáveis devido a heterogeneidade composicional.

Testes similares de mapeamento com a resina de troca catiônica foram realizados conforme descritos no item 3.3.9. As resinas inseridas no solo por 7 e 14 dias apresentaram uma melhor distribuição dos elementos, principalmente após 14 dias, devido ao maior tempo de contato, como pode ser visualizado na Figura 32.

Figura 32 - Mapeamento na resina após 7 (figura esquerda) e 14 dias (figura direita) nos elementos (a) Al, (b) Ca, (c) Cu, (d) Fe e (e) Mn

A resina mostrou-se mais homogênea independente do elemento avaliado, revalidando os resultados de seletividade, no qual os elementos foram adsorvidos independentemente de sua afinidade, desta forma, ficando mais uniformemente distribuídos em sua área total.

4.1.6 Análise direta dos dispositivos com LIBS

Seguindo o item 3.3.10, as amostras do papel e da resina após serem retiradas do solo contaminados foram levadas para determinação em LIBS, utilizando as mesmas condições já citadas no mesmo item.

Os gráficos apresentando os resultados para o elemento Cu no comprimento de onda 324.7 nm, podem ser observadas na Figura 33, tanto do papel (a) quanto da resina (b).

Figura 33 - Intensidades (em Unidades Arbitrárias (u.a.)) encontradas para Cu em solo contaminado com diferentes concentrações (a) no papel e (b) na resina

Podemos observar que a resina responde melhor a diferença de concentração, e acredita-se que isso aconteça pelo fato dela ser mais homogênea, de os elementos estarem distribuídos mais uniformemente que no papel, como observado no item 4.1.5, onde a distribuição do analito é heterogênea. Este efeito é pronunciado na determinação do LIBS porque as medidas são pontuais e distribuídas na superfície, desta forma havendo cavidades em que as concentrações são elevadas e outras ausentes. No papel a concentração do elemento encontrada foi baixa, podendo estar próximo ao limite de detecção do equipamento.

A Figura 34 apresenta os resultados obtidos no LIBS com as concentrações adicionadas ao solo. Observamos que a maior concentração utilizada no tratamento causa uma inclinação na reta, não permitindo que sua determinação seja correta. Podendo ser esta inclinação causada pela saturação da resina com o elemento ou de auto absorção. Eliminando este ponto, verificamos uma melhor correlação apresentada na Figura 35.

Figura 34 – Correlação entre os resultados obtidos das áreas dos picos no LIBS (em u.a.) e os obtidos pela extração química do solo determinados em Espectrômetro de Absorção Atômica

Figura 35 – Correlação entre as quantidades adicionadas ao solo (mg kg^{-1}) com as áreas dos picos de emissão do Cu ($324,7 \text{ nm}$) obtidas no LIBS

Uma das principais vantagens do LIBS foi a velocidade de análise, na qual cada amostra pôde ser determinada em 6 minutos (4 minutos para a resina e 2 minutos para o papel). Entretanto, o problema de heterogeneidade do elemento na superfície do papel associada à baixa concentração tornou-se crítico uma vez que a área de amostragem é bastante reduzida, se considerarmos que a cavidade possui em média de 1 a 2 mm. Mesmo utilizando a estratégia de rastering, as determinações não foram satisfatórias para o papel.

4.2 Desempenho Analítico do dispositivo de amostragem passiva

Após prévia avaliação dos dispositivos, foram realizados três testes em campo com o intuito de avaliar parâmetros operacionais e analíticos como precisão, capacidade de absorção e concentração analítica. Além de avaliar qualitativamente a correlação entre os diferentes métodos analíticos de quantificação. Os dispositivos nos testes de campo foram determinados somente por LIBS, uma vez que os técnicas de XRF não foram compatíveis nos critérios de sensibilidade e frequência analítica (20 min/amostra). Os testes de campo foram realizados como descrito nos itens 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3.

4.2.1 Teste de campo I – Variação das medidas fornecidas pelo dispositivo

Foi realizado um teste em campo com o objetivo de avaliar a precisão do dispositivo nas condições em que foram submetidos ao solo, ou seja, em um período de 72 horas de contato, sem adição de água.

O modo de inserção do dispositivo foi descrito no item 3.4.1 e após as amostras serem retiradas do campo, estas foram limpas e utilizadas primeiramente na análise com o equipamento LIBS. Os elementos analisados foram Fe, Mg, Ca, Mn, Cu, Zn e Al. Como as determinações foram realizadas separadamente no papel e na resina, utilizou-se como resultado final a soma das intensidades de ambos, que representam a intensidade de sinal do conjunto papel mais resina. Os resultados da soma das intensidades dos sinais referentes às áreas dos picos obtidos no espectro correspondente de cada elemento encontram-se na Tabela 10, assim como a média entre as áreas, o desvio padrão e o coeficiente de variação (CV).

Tabela 10 – Resultados da soma das intensidades obtidas pelo LIBS na somatória do papel e da resina, médias das 9 áreas e coeficientes de variação. Áreas 1-9 podem ser melhor visualizadas no croqui apresentado na Figura 13

Elementos	Fe	Mg	Ca	Mn	Cu	Zn	Al
<i>Intensidade do sinal</i>							
Área 01	67466	112841	26216	8265	2036	1143	68878
Área 02	113901	239905	68317	23509	5046	1850	127342
Área 03	78389	167712	38794	9650	2349	2229	84581
Área 04	105973	241911	72158	17071	3934	2155	107850
Área 05	107644	177784	54950	15725	3755	1991	117130
Área 06	79559	163302	53968	12903	2030	1475	75509
Área 07	118873	229107	63773	20810	3679	1820	119344
Área 08	80187	91979	31906	7943	2978	2010	88338
Área 09	90232	188464	53488	14473	3280	1719	97980
Média	93580	179223	51508	14483	3232	1821	98550
DP	18385	53141	16073	5443	999	342	20628
CV (%)	19,65	29,65	31,21	37,58	30,90	18,75	20,93

Embora na soma das intensidades do papel e da resina os valores de CV não tenham demonstrados valores muito discrepantes dos encontrados geralmente em análise de solos (que varia em torno de 20 a 30%) os valores separados, dos CV do papel, foram considerados altos, para alguns elementos, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 – Coeficientes de variação da determinação das intensidades pelo LIBS do dispositivo

Elementos	Papel	Resina
<i>CV (%)</i>		
Fe	37,69	19,49
Mg	29,58	23,17
Ca	31,22	27,60
Mn	60,91	24,09
Cu	33,44	23,06
Zn	51,50	13,11
Al	22,52	19,50

Realizou-se também as análises químicas (por extração com HCl) do papel e da resina e determinação em Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama. Na Tabela 12 podemos observar os valores em massa (mg) obtidas pela somatória da determinação no papel e na resina, assim como sua média e CV.

Tabela 12 – Valores em mg dos elementos extraídos pelo papel e resina do solo, média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação % (CV)

Elementos	Fe	Mg	Ca	Mn	Cu	Zn	Al
<i>mg</i>							
Área 01	0,02	0,13	0,49	0,02	0,00	0,01	0,03
Área 02	0,04	0,23	0,83	0,05	0,02	0,01	0,05
Área 03	0,01	0,04	0,15	0,02	0,02	0,01	0,02
Área 04	0,02	0,26	1,22	0,04	0,02	0,01	0,05
Área 05	0,03	0,15	0,58	0,03	0,00	0,00	0,04
Área 06	0,01	0,24	0,85	0,04	0,02	0,01	0,04
Área 07	0,02	0,18	0,69	0,04	0,02	0,01	0,04
Área 08	0,02	0,10	0,31	0,01	0,01	0,00	0,02
Área 09	0,03	0,20	0,74	0,04	0,00	0,00	0,05
Média	0,02	0,17	0,65	0,03	0,01	0,01	0,04
DP	0,01	0,07	0,32	0,01	0,01	0,00	0,01
CV (%)	36,50	41,86	48,71	40,48	70,10	50,27	34,41

Observou-se que os coeficientes de variação também foram altos para quase todos os elementos, confirmando a necessidade de melhorar a eficiência da extração, diminuindo o desvio padrão entre as amostras.

Realizou-se também a análise do solo com o extrator Mehlich 1 e a da concentração determinada por Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama. Os valores foram expressos em massa (mg) do elemento determinada pela extração, para podermos comparar com a massa determinada pela extração com o dispositivo. Segue os resultados encontrados na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13 – Valores em massa (mg) encontrados no solo de cada área amostrada

Elementos	Fe	Mg	Ca	Mn	Cu	Zn	Al
<i>mg</i>							
Área 01	0,18	0,67	3,47	0,32	0,03	0,02	1,09
Área 02	0,15	0,66	3,41	0,32	0,03	0,02	0,95
Área 03	0,20	0,68	3,69	0,34	0,03	0,03	1,06
Área 04	0,16	0,70	3,06	0,31	0,03	0,02	0,92
Área 05	0,16	0,61	3,43	0,33	0,03	0,02	0,97
Área 06	0,16	0,74	3,68	0,36	0,03	0,03	0,97
Área 07	0,16	0,68	3,73	0,32	0,03	0,03	0,98
Área 08	0,14	0,64	3,39	0,33	0,03	0,02	0,95
Área 09	0,15	0,66	3,64	0,31	0,02	0,03	0,86
Média	0,16	0,67	3,50	0,33	0,03	0,03	0,97
DP	0,02	0,04	0,21	0,02	0,00	0,00	0,07
CV (%)	11,11	5,58	6,08	5,24	8,76	11,82	6,84

Observou-se que o coeficiente de variação da análise de solo foi menor que o encontrado pelo dispositivo, demonstrando-se assim que embora haja uma variação normal do solo, neste caso, ela apresentou uma variação menor que 10% para a maioria dos elementos.

Realizou-se então uma correlação entre as médias dos elementos determinados pela análise química do solo com a média dos valores encontrados com a análise química do dispositivo. Esta correlação pode ser observada pela Figura 36, que apresentou um R^2 de 0,9241, sendo considerado satisfatório neste primeiro momento, apesar dos elevados coeficientes de variação.

Figura 36 – Correlação entre quantidade (em mg) extraída pelo dispositivo e extraída no solo

A hipótese do elevado coeficiente de variação é que o contato com o dispositivo no solo não foi efetivo, devido a falta de umidade ou por fisicamente não haver contato (espaços). Uma provável correção seria a adição de água no entorno do dispositivo no momento da adição do dispositivo ao solo e também elevar o tempo de amostragem. Com o objetivo de melhorar o desvio padrão entre as leituras do dispositivo, foi proposto um segundo teste de campo, onde variou-se o tempo e o modo de inserção do dispositivo no solo.

4.2.2 Teste de campo II – Alteração do tempo e modo de amostragem

Objetivou-se neste segundo teste, avaliar a influência do tempo e da adição ou não de água durante a amostragem, assim como, testar a inserção do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo, e a adição de água, como detalhado no item 3.4.2. Como mostra a Tabela 14, os menores coeficientes de variação encontrados (de 10 a 20%) nas análises do papel pelo LIBS, foram proporcionados pela inserção do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo. Os demais tratamentos, utilizando o dispositivo na vertical apresentaram coeficientes de variação elevados.

Tabela 14 – Coeficientes de variação (%) encontrados nas determinações no LIBS na parte do papel

	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Al
	CV (%)						
72 horas com água	36,8	19,0	61,4	62,6	71,1	22,8	54,4
7 dias com água	67,9	103,2	52,2	82,5	79,7	50,4	77,5
14 dias com água	60,0	62,6	87,1	60,4	60,4	33,4	62,3
7 dias sem água	70,2	60,3	90,2	75,1	70,8	54,9	72,1
14 dias sem água	54,8	41,8	101,7	53,8	57,3	21,4	45,4
7 dias posição de 45° sem água	13,0	14,1	20,9	13,4	20,9	17,5	14,8

Observamos na Tabela 15, os coeficientes de variação na análise da resina pelo LIBS, menores que os encontrados no papel. Sendo que os melhores coeficientes também foram proporcionados pela inserção do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo.

Tabela 15 – Coeficientes de variação (%) encontrados nas determinações no LIBS na parte do papel

	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Al
	CV (%)						
72 horas com água	27,2	18,8	10,6	8,4	24,9	7,1	6,7
7 dias com água	31,4	23,0	39,3	10,5	43,5	15,6	14,1
14 dias com água	31,5	18,5	16,1	12,0	2,5	6,8	15,7
7 dias sem água	37,2	25,9	13,2	6,9	1,7	13,4	11,7
14 dias sem água	45,7	25,5	49,1	34,6	24,3	23,9	45,6
7 dias posição de 45° sem água	2,6	7,1	7,8	15,2	12,7	9,6	19,9

Comparando-se os tempos de contato do dispositivo com o solo (72, 168 e 336 horas), no tratamento com água, pode-se observar, através da Tabela 16 que na maioria dos elementos, há um acréscimo da intensidade do sinal conforme maior o tempo de contato na soma dos resultados encontrados da análise do papel com a resina.

Tabela 16 – Valores das intensidades do sinal encontrado no LIBS de acordo com o tempo de contato do dispositivo com o solo, com adição água

Tempo (h)	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Pb	Al
<i>Intensidade do sinal</i>								
72	8681	7575	4766	57436	320500	89860	10086	109286
168	7826	7744	8279	65699	343319	113351	9934	124412
336	12755	9454	10823	80383	481572	120567	12726	150120

No tratamento sem água, observado da Tabela 17, os valores de intensidades do sinal (soma papel mais resina) com 168 horas de contato foram maiores que o com 336 horas, porém foram muito próximos aos encontrados com 336 horas de contato no tratamento com água.

Tabela 17 – Valores das intensidades do sinal encontrado no LIBS com 168 e 336 horas, sem adição de água

Tempo (h)	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Pb	Al
<i>Intensidade do sinal</i>								
168	13561	10506	11170	93950	439779	112255	12574	144979
336	7008	6150	4112	45107	340094	77667	8456	77206

Devido à variabilidade dos resultados no tratamento sem água, optou-se por padronizar o uso da adição de água ao solo no entorno do dispositivo, sempre na inserção do dispositivo. Este procedimento pode fornecer um indicativo que a melhor amostragem seria pré ou pós a chuva.

Na Tabela 18 pode-se verificar as concentrações obtidas em mg L⁻¹ da extração química do dispositivo, nos diferentes tratamentos (72 horas com adição de água; 7 dias sem adição de água; 7 dias com adição de água; 14 dias sem adição de água; 14 dias com adição de água e 7 dias na posição deitada (inserção no solo formando ângulo de 45°) sem adição de água). Neste experimento também observou-se que na posição do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo a maioria das concentrações encontradas foram maiores ou praticamente a mesma comparando-se com os outros tratamentos.

Tabela 18 – Concentrações (mg L^{-1}) dos elementos obtidas através da extração química do dispositivo (papel + resina) nos diferentes tratamentos

Tratamento	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Pb	Al
mg L^{-1}								
72 horas com água	0,18	1,03	0,26	3,01	142,13	5,96	0,03	1,96
7 dias sem água	0,26	1,22	0,33	4,76	192,35	6,37	0,03	2,41
7 dias com água	0,19	1,20	0,38	3,87	162,22	8,37	0,04	2,74
14 dias sem água	0,18	1,11	0,24	4,25	155,06	5,32	0,04	2,48
14 dias com água	0,22	0,70	0,20	4,77	236,00	8,02	0,04	2,36
7 dias 45° sem água	0,29	1,21	0,35	4,28	202,78	7,91	0,04	2,60

Utilizando-se somente os dados encontrados com o tratamento com o dispositivo em um ângulo de 45°, que demonstraram um menor coeficiente de variação e valores de concentração entre os mais altos, comparamos os resultados encontrados no solo com os encontrados através da extração química do dispositivo. Destes valores, o Fe e o Al não apresentaram boa correlação, por isso foram retirados do gráfico, assim como o Ca por estar em alta concentração. A correlação entre os elementos Cu, Zn, Mn, Mg e Pb pode ser visualizada na Figura 37.

Figura 37 - Correlação entre a quantidade (em mg) extraída pelo dispositivo e a quantidade extraída do solo

Com os resultados da Tabela 18, pôde-se verificar que na condição de 14 dias com inserção de água os resultados foram próximos ao tratamento de 7 dias sem água com a inserção do dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo. Por apresentar resultados semelhantes aos do tratamento de 14 dias com água e coeficientes de variação menores,

optou-se por tentar melhorar a eficiência de extração, e assim, avaliar o dispositivo inserido com ângulo de 45° nos diferentes tempos e com e sem adição de água em um terceiro pré-teste de campo.

4.2.3 Teste de campo III – Alteração na forma de inserção do dispositivo

Seguindo a metodologia descrita no item 3.4.3, após realização da extração química do dispositivo, analisou-se os resultados e o desvio padrão dos 6 tipos de tratamentos (72 horas, 7 e 14 dias com e sem adição de água). Os resultados de concentrações mais altos e os desvios mais baixos foram encontrados quando o dispositivo ficou 14 dias em contato com o solo e com adição de água em 4 dias deste período.

Neste teste, foram analisados os elementos Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, Ca e Al, porém, como no teste anterior, o Ca estava em alta concentração, e por isso saiu fora da curva quando comparado aos outros elementos. Já o Fe e o Al não apresentaram uma boa correlação entre o método convencional de análise de solo e a extração do dispositivo (papel e resina). Quando correlacionado a extração química do dispositivo com os resultados obtidos por LIBS, somente o Al não apresentou uma boa correlação, porém manteve-se na curva. Na Tabela 19 pode-se observar os valores encontrados dos elementos (em mg) da extração química do dispositivo (papel + resina) e do solo e os resultados de intensidade encontrados na determinação por LIBS.

Tabela 19 – Valores encontrados em mg e intensidade dos elementos pelas diferentes formas de extração no tratamento de 14 dias com adição de água

Elemento	Solo	Química	LIBS Dispositivo
		Dispositivo	
		<i>mg</i>	<i>Área do sinal</i>
Cu	0,95	0,34	6173,50
Zn	9,96	1,03	5214,00
Mn	1,86	0,26	6860,75
Fe	0,57	7,07	72059,50
Ca	1602,23	187,10	382292,00
Mg	22,64	4,95	57428,75
Al	1,59	2,86	52060,75

Comparando-se esses valores, obtiveram-se as regressões abaixo, onde observamos na Figura 38 a correlação entre os valores de intensidade do sinal (encontrados por LIBS) e a quantidade em mg dos elementos encontrados pela extração química do dispositivo, excluindo-se o valor de Ca (por ser muito alto) e a Figura 39 a correlação entre a quantidade em mg dos elementos obtidas pela extração convencional do solo e a extração química do dispositivo, excluindo-se os valores de Ca (também por ser muito alto) e Fe e Al por não apresentarem boa correlação.

Figura 38 – Correlação entre a Área LIBS (intensidade de sinal) e a quantidade (em mg) extraída pela análise química do dispositivo, excluindo-se o valor de Ca

Figura 39 – Correlação entre a quantidade extraída pela análise química do dispositivo (em mg) e a quantidade extraída pela análise química do solo (em mg), excluindo-se o valor de Ca, Al e Fe

Observa-se na Tabela 20 que os coeficientes de variação (das triplicatas) obtidos nos três diferentes tipos de extração não ultrapassaram os 20%, sendo os maiores deles obtidos pela análise em LIBS e os menores pela análise química do solo.

Tabela 20 – Coeficiente de variação (%) encontrados nos três tipos de extração: do dispositivo por LIBS, do dispositivo pela análise química e do solo pela análise química

Elemento	LIBS	Química	Solo
	Dispositivo	Dispositivo	
CV (%)			
Cu	14,65	14,05	0,19
Mn	20,32	6,16	0,13
Zn	13,73	17,97	1,88
Fe	12,57	4,52	0,39
Ca	3,79	7,85	7,80
Mg	8,30	11,09	0,43
Al	20,55	13,46	0,89

Encontrados menores coeficientes de variação, e boa correlação entre os métodos, realizou-se a Krigagem na área de estudo onde: inseriu-se o dispositivo formando um ângulo de 45° com o solo e deixou-se em contato por 14 dias com adição de água no momento da inserção.

4.2.4 Teste de campo final – Aplicação do dispositivo na área de estudo

A amostragem foi realizada em 25 quadrados, que foram separadas como mostra a Figura 18, de acordo com a Distribuição Sistemática com malha quadrada, onde a amostragem do solo e a inserção dos dispositivos ocorreu no centro de cada quadrado, em triplicata totalizando 75 amostras, como descrito no item 3.5. Depois de realizada a etapa da amostragem na área supostamente contaminada, analisou-se os dispositivos por LIBS e posteriormente pela extração química, além da análise do solo por extração com Mehlich 1 e também pelo método 3050b.

Pode ser verificado no Apêndice A, as Tabelas com os resultados obtidos através das médias das triplicatas: das leituras realizadas pelo LIBS, da extração química do dispositivo, da extração do solo com Mehlich e pelo método EPA3050, dos elementos: Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe e Al.

Com os resultados demonstrados pelas tabelas, notou-se que a área não estava contaminada, pois as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos obtidas foram muito baixas, além da determinação de outros metais, como Pb, Ni, Cr, Mo e Ba, que também foi realizada e não apresentaram concentrações detectáveis. Altas concentrações de Fe, Ca e Al foram encontradas, porém Cu, Zn, Mn, e outros elementos apresentaram baixa concentração.

A área em questão era um local onde havia resíduos a céu aberto (lixão), que foi desativado. Sua não contaminação pode ser explicada pelo fato de haverem depositado, sob o resíduo que ali estava, grande quantidade de solo. Restringindo os contaminantes muito abaixo da camada verificada e acessível pelo dispositivo.

Para poder relacionar todos os resultados encontrados pelas análises, através do método da krigagem, foram criados mapas que representam a distribuição dos elementos na área estudada. Como as determinações possuem valores diferentes, os resultados foram normalizados para que os mapas fossem apresentados na mesma escala.

Comparando cada tipo de extração realizada, tanto do dispositivo quanto do solo, podemos observar a tendência dos resultados e concluir se há uma boa correlação entre eles. Os mapas nas diferentes extrações (digestão semi-total do solo com o método 3050b; extração do solo com Mehlich 1; extração do dispositivo com HCl - soma do papel e resina; extração dispositivo com HCl - papel e resina separados e análise do dispositivo por LIBS) podem ser observados nas Figuras 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 e 47 sendo respectivamente correspondente aos elementos Cu, Fe, Ca, Mg, Al, Zn, Mn e K.

Figura 40- Mapas da distribuição do elemento Cu na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 41 - Mapas da distribuição do elemento Fe na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 42 - Mapas da distribuição do elemento Ca na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 43 - Mapas da distribuição do elemento Mg na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 44 - Mapas da distribuição do elemento Al na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 45 - Mapas da distribuição do elemento Zn na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração dos íons do papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 46 - Mapas da distribuição do elemento Mn na área de estudo onde (a) extração do solo pelo método 3050b, (b) extração do solo por solução Mehlich 1, (c) extração do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) análise direta do dispositivo por LIBS, (e) extração resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (f) extração papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (g) análise direta da resina por LIBS e (h) análise direta do papel por LIBS

Figura 47 - Mapas da distribuição do elemento K na área de estudo onde (a) extração dos íons do solo pelo método 3050b, (b) extração dos íons do solo por solução Mehlich 1, (c) extração dos íons do dispositivo por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (d) extração dos íons da resina por solução HCl 1,0 mol L⁻¹, (e) extração papel por solução HCl 1,0 mol L⁻¹

Analisando-se os mapas, observa-se uma tendência nos resultados. Como por exemplo, o Cu e o Zn demonstraram boa correlação entre a extração do solo com Mehlich 1 e os resultados encontrados da extração química do dispositivo. A grande maioria, como Ca, Mg, Cu, Zn, Mn e K apresentaram melhor correlação entre a extração semi-total e a extração com Mehlich 1 do solo. A correlação entre a extração química do dispositivo com a análise em LIBS apresentou melhores resultados com os elementos Ca e Mn, porém Mg e Al também não foram muito discrepantes, já o Fe apresentou menor correlação. Desta forma, a extração química do dispositivo demonstrou ser a melhor estratégia.

Nas análises com LIBS, o Ca apresentou maiores coeficientes de variação entre as triplicatas, ficando a maioria dos valores entre 30 e 50%. Mg e Zn apresentaram os menores coeficientes, chegando a 20% de variação. Na extração química do dispositivo os coeficientes de variação entre as triplicatas seguindo a mesma tendência dos elementos analisados por LIBS. As extrações químicas do solo apresentaram coeficientes de variação de até 20%, em todos os elementos. Relacionando os resultados encontrados, tanto na extração química do dispositivo quanto na extração química do solo, com os resultados apresentados pela CETESB como valores orientadores, podemos afirmar que o solo não se encontra contaminado.

Nas extrações químicas do dispositivo e na análise com LIBS, os resultados são relativos majoritariamente à resina, o papel fornece pouca influência, podendo o dispositivo ser baseado somente em resina quando o solo apresenta baixas concentrações dos elementos, pois acredita-se que pelo solo não apresentar contaminação, a maior parte dos elementos já seja adsorvido pela resina, não apresentando quantidades suficientes para ser adsorvido por evaporação ao topo do papel, pois, resultados encontrados em laboratório, com solo contaminado, apresentaram maiores resultados na parte do papel.

5. CONCLUSÕES

A extração química realizada a partir do dispositivo é simples, não requer equipamentos sofisticados e considerada rápida se comparada com a análise convencional, sendo que em apenas duas etapas (extração e filtração) o extrato é obtido para determinação, sem necessidade de secagem, peneiramento e pesagem da amostra.

Os resultados obtidos nas etapas de desenvolvimento do dispositivo, nos testes laboratoriais e de campo demonstram a potencialidade do dispositivo de amostragem avaliado. Sendo os resultados obtidos com a resina de troca iônica, melhores que os obtidos com o papel, devido principalmente a menores coeficientes de variação e a capacidade de adsorver maiores concentrações dos analitos.

A técnica de fluorescência de raios X não demonstrou ser viável para este projeto, por não conseguir detectar os elementos (no EDXRF e no EDXRF portátil) e por não possuir frequência analítica compatível com a demanda de amostras, que dependendo das condições utilizadas ultrapassa os 20 minutos por determinação.

As análises da resina realizadas com a técnica de espectrometria induzida por laser, apresentaram correlações significativas com as determinações realizadas na extração química do dispositivo e do solo quando o solo estava contaminado, ou seja, havia alta concentração do elemento. Já o papel, por não apresentar boa distribuição dos elementos em sua superfície, mostrou necessidade de aprofundamento dos estudos no sentido de melhorar a precisão das medidas. O tempo de análise foi satisfatório (4 minutos/amostra para resina e 2 minutos/amostra no papel), principalmente por ser uma técnica multielementar.

A Krigagem, como ferramenta para mapeamento da distribuição do contaminante baseada na interpolação de dados, apresentou-se viável, facilitando a comparação entre as técnicas e a visualização da distribuição dos elementos, embora se a amostragem tivesse englobado mais pontos amostrais, o mapa ficaria ainda mais real.

Como pôde ser observado nos resultados em laboratório, em altas concentrações de elementos potencialmente tóxicos, o dispositivo respondeu muito bem, sendo considerado aprovado para o monitoramento de EPT, quando estes estiverem em concentrações consideradas de contaminação.

REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, C. H. et al. Métodos analíticos utilizados em Química do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: Parte II Aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009. cap. 21, p. 529-685.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. 2. ed. Norwalk: Perkin Elmer, 1999.
- BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, DF, 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm>. Acesso em: 05 ago. 2017.
- BRASIL. Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981. Dispõe sobre a criação de Estações Ecológicas, Áreas de Proteção Ambiental e dá outras providências. Brasília, DF, 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6902.htm>. Acesso em: 05 ago. 2017.
- COLZATO, M. **Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais**. 2016. 101 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Amostragem do solo**. São Paulo: CETESB, 1999. 44 p.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Valores Orientadores para solo e água subterrânea**. São Paulo: CETESB, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2017.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução CONAMA 420/2009. 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**, Brasília, DF, n. 249, de 30 dez. 2009. p. 81-84.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.
- GÓRECKI, T.; NAMIESNIK, J. Passive sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 4, p. 276–291, 2002.
- JAKOB, A. A. E. A krigagem como método de análise de dados demográficos. In: ENCONTRO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS POPULACIONAIS, 13., 2002, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: ABEP, 2002. Disponível em: <http://www.abep.nepo.unicamp.br/docs/anais/pdf/2002/GT_SAU_ST3_Jakob_texto.pdf> Acesso em: 10 jul. 2016.

KAMOGAWA, M. Y. **Estratégias de amostragem *in situ* dos macronutrientes e micronutrientes do solo**. Piracicaba, 2012. 77 p. (Relatório Técnico FAPESP Projeto 12/08205-8).

KOT-WASIK, A. et al. Advances in passive sampling in environmental studies. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 602, n. 2, p. 141–163, 2007.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: O autor, 2008.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. de. **Espectrometria de absorção atômica** - Fundamentos e atomização com chama. Piracicaba: Os autores, 2006. 24 p.

KRUG, F. J. et al. Solubilização e decomposição de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (Ed.). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. cap. 7, p. 225-252.

LANDIM, P. M. B. Sobre geoestatísticas e mapas. **Terra e Didática**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 19-33, 2006.

LI, X. et al. Paper-based microfluidic devices by plasma treatment. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 80, p. 9131–9134, 2008.

LIANG, J.; SCHOENAU, J. J. Development of resin membranes as a sensitive indicator of heavy metal toxicity in the soil environmental. **Internacional Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Abingdon, v. 59, n. 2-4, p. 265-275, 1995. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319508041333>.

MARCHI, G. et al. Heavy metals extractability in a soil amended with sewage sludge. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 5, p. 643–649, 2009.

MCBRATNEY, A.; FIELD, D. J.; KOCH, A. The dimensions of soil security. **Geoderma**, Amsterdam, v. 213, p. 203–213, 2014.

MEMBRANES INTERNATIONAL INC. CMI-7000 Cation Exchange Membranes. Ringwood, NJ. Disponível em: <<https://www.membranesinternational.com/tech-cmi.htm>>. Acesso em: 15 out. 2015.

MOTOMIYA, A. V. A.; CORÁ, J. E.; PEREIRA, G. T. Uso da Krigagem indicatriz na avaliação de indicadores de fertilidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 485-496, 2006.

NAMIESNIK, J. et al. Passive sampling and / or extraction techniques in environmental analysis : a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlin, v. 381, p. 279–301, 2005.

NOMURA, C. S. et al. Análise direta de sólidos e suspensão. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (Ed.). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. cap. 5, p. 139-196.

NUNES, L. C. **Estratégias quimiométricas para análise de plantas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser**. 2010. 169 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

PAOLIELLO, M. M. B.; CAPITANI, E. M. DE. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. **Environmental Research**, Hauppauge, v. 103, n. 2, p. 288–297, 2007.

PAPAI, R. et al. Melted paraffin wax as an innovative liquid and solid extractant for elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 89, p. 2807–2815, 2017.

SANTOS, D. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials : A review. **Spectrochimica Acta Part B**, Amsterdam, v. 71–72, p. 3–13, 2012.

SEETHAPATHY, S.; TADEUSZ, G.; LI, X. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1184, p. 234–253, 2008.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SLAMET-LOEDIN, I. H. et al. Enriching rice with Zn and Fe while minimizing Cd risk. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 6, n. 121, p. 1–9, 2015.

SOARES, R. et al. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinar Cu, Fe, Mn e Zn em. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, p. 707–714, 2013.

SOBRINHO, N. M. B. A.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: Parte II: Aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009. cap. 16, p. 249–312.

USEPA. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Washington, DC, 1996a.

XU, X. et al. Determination of evapotranspiration in the desert area using lysimeters. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n. 1-2, p. 1–13, 1998.

YU, L. et al. Evaluation of passive sampling devices as potential surrogates of metal uptake into soybean. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 31, n. 1, p. 1–14, 2008.

ZHANG, B.; SMITH, P. N.; ANDERSON, T. A. Evaluating the bioavailability of explosive metabolites , in soils using passive sampling devices. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1101, n. 2, p. 38–45, 2006.

ZHANG, H. et al. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, , v. 32, n. 5, p. 704–710, 1998.

APÊNDICE

Apêndice A - Tabelas dos resultados obtidos através das médias das triplicatas: das leituras realizadas pelo LIBS, da extração química do dispositivo, da extração do solo com Mehlich e pelo método EPA3050, totalizando as 25 subáreas, dos elementos: Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe e Al.

Subáreas	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al
<i>Intensidade do sinal</i>							
1	30181,1	279658,4	5229,2	7778,9	10373,4	47917,1	659724,1
2	23348,9	222171,2	4404,7	6975,0	8102,6	36132,1	477026,6
3	30435,7	271386,5	5402,5	5441,4	9425,3	47658,3	653106,7
4	26440,8	243170,1	4204,0	5796,7	8369,7	42463,1	615482,8
5	13259,7	232061,7	4666,9	6286,2	9204,1	42426,8	646630,0
6	16130,4	246870,3	4869,3	6559,7	8458,9	56242,6	642158,9
7	5680,8	178914,2	4637,5	4812,5	6364,6	44304,6	544792,5
8	17809,6	311928,3	5529,3	6484,4	10142,1	53046,9	690652,9
9	21917,7	267280,7	4609,8	6013,3	9216,1	53063,9	1020571,4
10	15009,0	232742,8	4017,2	6469,5	9896,3	43314,2	547258,7
11	23175,2	194302,9	3167,2	5801,8	7031,1	34976,6	422410,3
12	60489,6	278101,6	4200,4	7118,5	11915,3	42146,4	661690,2
13	22278,6	187492,6	3388,0	5540,0	6479,8	37360,0	335057,7
14	32387,0	290429,5	4626,2	5776,2	10666,2	53773,8	611374,0
15	17599,3	281082,6	4655,0	5724,9	9394,8	58779,3	572027,8
16	14740,4	204931,0	3728,5	5528,7	9771,9	39472,7	458079,7
17	18197,0	191979,0	3827,3	4726,9	6214,8	36878,4	311133,4
18	6876,4	162996,5	3253,8	3528,6	5685,1	36027,7	433778,8
19	6931,6	211263,6	3711,1	4088,8	6014,4	35810,5	441434,4
20	60698,3	307565,1	4592,7	5582,9	12098,9	53317,1	830682,0
21	34452,2	242304,7	4306,2	4132,1	9678,2	39067,7	593273,9
22	55666,9	449012,5	7700,9	5760,4	14508,7	70462,2	1189588,6
23	16474,6	293725,3	4612,3	4241,3	9032,8	50545,6	517661,4
24	37728,3	312917,1	5360,3	4979,0	13730,6	47421,5	552914,7
25	21902,2	234643,6	4399,8	3399,4	8993,6	38408,5	572491,6

Resultados de intensidade do sinal (u.a.) obtidos através das médias das triplicatas em cada subárea pela análise em LIBS

Subáreas	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	K
<i>mg</i>								
1	1,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,3
2	0,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9
3	1,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,6
4	0,9	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,0
5	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,3
6	0,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7
7	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6
8	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,7
9	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5
10	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	2,0
11	0,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6
12	1,6	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	1,5
13	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
14	1,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4
15	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
16	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2
17	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
18	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
19	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5
20	1,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,0
21	0,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,6
22	0,9	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,4
23	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
24	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	1,7
25	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5

Resultados (em mg) obtidos através das médias das triplicatas em cada subárea pela extração química do dispositivo, determinados em ICP-OES

Subáreas	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	K
<i>mg</i>								
1	2,20	0,53	0,01	0,01	0,13	0,31	1,69	0,55
2	2,25	0,74	0,11	0,01	0,23	0,41	1,64	1,03
3	1,80	0,48	0,01	0,01	0,18	0,33	1,98	1,07
4	1,60	0,41	0,01	0,01	0,17	0,22	1,66	0,35
5	1,88	0,58	0,01	0,01	0,19	0,19	1,74	1,21
6	1,47	0,33	0,01	0,00	0,11	0,27	1,77	0,21
7	0,75	0,16	0,00	0,00	0,12	0,21	1,95	0,38
8	3,20	0,69	0,00	0,01	0,18	0,28	1,51	1,24
9	1,88	0,38	0,01	0,00	0,15	0,29	1,70	0,36
10	0,69	0,39	0,00	0,01	0,16	0,21	2,07	0,82
11	3,55	0,80	0,01	0,03	0,38	0,17	1,71	0,84
12	3,46	0,77	0,01	0,01	0,30	0,20	1,74	0,84
13	1,85	0,43	0,01	0,00	0,14	0,28	1,59	0,45
14	3,19	0,75	0,01	0,01	0,32	0,21	1,73	0,86
15	2,94	0,76	0,01	0,01	0,33	0,27	1,78	0,87
16	1,35	0,50	0,01	0,04	0,19	0,37	2,08	0,64
17	3,29	0,76	0,04	0,02	0,28	0,21	1,54	0,68
18	2,33	0,83	0,00	0,01	0,22	0,23	2,49	1,01
19	2,84	0,68	0,01	0,01	0,29	0,27	2,42	0,57
20	4,14	0,85	0,00	0,01	0,40	0,23	2,70	1,04
21	2,78	0,91	0,01	0,02	0,27	0,34	3,55	1,65
22	4,05	1,14	0,01	0,02	0,30	0,29	2,55	1,82
23	3,18	0,95	0,01	0,01	0,23	0,29	2,13	0,86
24	4,50	1,00	0,01	0,02	0,34	0,22	2,31	1,09
25	4,12	1,01	0,00	0,02	0,33	0,17	2,46	1,56

Resultados (em mg) obtidos através das médias das triplicatas em cada subárea pela extração do solo com extrator Mehlich 1 determinado com ICP-OES

Subáreas	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	K
<i>mg</i>								
1	0,29	0,39	0,01	0,05	0,08	18,63	38,13	0,54
2	0,29	0,42	0,02	0,04	0,09	18,12	35,55	0,63
3	0,24	0,40	0,01	0,03	0,09	18,96	37,72	0,64
4	0,20	0,40	0,01	0,02	0,08	18,97	36,82	0,61
5	0,24	0,41	0,01	0,02	0,09	18,47	35,87	0,68
6	0,18	0,30	0,01	0,02	0,07	19,28	39,58	0,37
7	0,11	0,25	0,01	0,02	0,07	19,41	40,34	0,29
8	0,37	0,39	0,01	0,02	0,08	19,66	38,00	0,64
9	0,25	0,38	0,01	0,02	0,08	19,72	38,96	0,55
10	0,13	0,38	0,01	0,02	0,09	22,70	40,86	0,63
11	0,46	0,40	0,01	0,02	0,12	21,08	40,72	0,54
12	0,45	0,41	0,01	0,02	0,11	19,58	38,49	0,58
13	0,23	0,37	0,01	0,02	0,09	21,57	39,51	0,53
14	0,36	0,38	0,01	0,02	0,11	18,70	35,02	0,57
15	0,29	0,34	0,01	0,02	0,10	17,04	31,39	0,53
16	0,13	0,26	0,01	0,03	0,07	15,90	29,98	0,38
17	0,29	0,31	0,01	0,02	0,09	14,47	26,29	0,50
18	0,17	0,31	0,01	0,02	0,08	14,88	27,89	0,48
19	0,20	0,26	0,01	0,02	0,08	12,53	22,08	0,44
20	0,47	0,47	0,01	0,02	0,12	19,66	37,79	0,75
21	0,32	0,44	0,01	0,02	0,09	17,26	35,25	0,72
22	0,44	0,46	0,01	0,02	0,10	16,11	34,42	0,71
23	0,33	0,43	0,01	0,02	0,09	17,60	35,21	0,66
24	0,46	0,44	0,01	0,02	0,10	17,79	34,83	0,71
25	0,46	0,46	0,01	0,02	0,12	19,27	37,41	0,74

Resultados (em mg) obtidos através das médias das triplicatas em cada subárea pela extração do solo seguindo-se o método 3050b, com determinação pelo ICP-OES