



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ – UESC
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – DCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUIM
MESTRADO EM QUÍMICA

SABRINA DOS SANTOS FERREIRA

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS CULTIVADOS COM
CACAUUEIRO NA REGIÃO SUL DA BAHIA**

ILHÉUS-BA

2019

SABRINA DOS SANTOS FERREIRA

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS CULTIVADOS COM
CACAUEIRO NA REGIÃO SUL DA BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, como parte dos requisitos para obtenção de grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luana Novaes Santos

Coorientador: Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva

ILHÉUS-BA

2019

F383

Ferreira, Sabrina dos Santos.

Avaliação de elementos traço em solos cultivados com cacaueteiro na Região Sul da Bahia / Sabrina dos Santos Ferreira. – Ilhéus, BA: UESC, 2019.

60 f. : il.

Orientadora: Luana Novaes Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Química.

Inclui referências.

1. Química agrícola. 2. Solos – Teor de elementos traços – Bahia, Região Sul. 3. Cacau – Cultivo. I. Título.

CDD 630.24

DEDICATÓRIA

À minha família, com todo o amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos que se fizeram presentes durante essa caminhada.

À Deus, pelas bênçãos em minha vida e pela força espiritual essencial em todos os momentos.

Aos meus pais, o meu imenso obrigada, pelo amor e apoio incondicional dedicados a mim.

Aos familiares, pelo apoio e torcida direcionados às minhas conquistas. Principalmente à minha tia Jeanes e minhas primas Leticia e Madiane, o carinho e as palavras de incentivo de vocês sempre me deram muita força.

Aos meus amigos, e em especial, aos que conheci e estiveram comigo durante esse período na cidade de Ilhéus.

À minha orientadora Prof^a Dr^a. Luana Novaes, pelo cuidado e dedicação à pesquisa, disponibilidade, e sobretudo pelos ensinamentos quanto a sua conduta profissional e humana.

Ao Prof. Dr. George Andrade Sodré pela grande e excelente contribuição à pesquisa.

As colegas do LQAA, por todo apoio e ensinamentos compartilhados.

Ao Grupo GAIA da UFSCar e EMBRAPA pelo apoio e estrutura oferecida para execução trabalho.

Ao corpo docente e técnico do PPGQUIM, em especial aos professores Dr. Erik Galvão, Dr. Ivon Pinheiro e Dr. Fábio Alan Carqueija.

À Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) pela estrutura oferecida para execução do trabalho.

À FAPESB, pela concessão da bolsa de estudos e financiamento do projeto.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Mapa da região Cacaueira da Bahia..... | 27 |
| Figura 2 – Monolitos de solos Nitossolo e Argissolo..... | 28 |
| Figura 3 – Recuperação de elementos traço considerando valores certificados para San Joaquin Soil (NIST SRM 2709)..... | 34 |
| Figura 4 – (a) BMU (Unidade de Melhor Correspondência) ou neurônio vencedor, rotulado de acordo com a parte para a qual é BMU. (I) SAF 0-20 cm de profundidade (S1-S12), (II) SAF 20-40 cm de profundidade (S13-S24), (III) ANT. (b) Mapa neural mostrando as concentrações das variáveis em estudo..... | 46 |
| Figura 5 – (a) BMU (Unidade de Melhor Correspondência) ou neurônio vencedor, rotulado de acordo com a parte para a qual é BMU. (I) S 0-20 cm de profundidade (S1-S12), (II) S 20-40 cm de profundidade (S13-S24), (III) C 0-20 cm de profundidade (C1-C12) e (IV) C 20-40 cm de profundidade (C13-C24)..... | 48 |
| Figura 6 – Mapa neural mostrando as concentrações das variáveis em estudo..... | 48 |
| Figura 7 – Teores de As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni e Pb analisados nas mostras de solos Argissolo e Nitossolo..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Concentrações máximas permitidas pela ANVISA de contaminantes inorgânicos em chocolates e produtos de cacau..... | 16 |
| Tabela 2 – Valores de referência para investigação de elementos e substâncias inorgânicas em solos estabelecido pelo CONAMA..... | 17 |
| Tabela 3 – Trabalhos utilizando digestão assistida por radiação micro-ondas para determinação de elementos traço em solos publicados no período de 2009 a 2019 | 20 |
| Tabela 4 – Interferências isobáricas..... | 25 |
| Tabela 5 – Caracterização das amostras..... | 29 |
| Tabela 6 – Parâmetros operacionais adotados para o ICP-MS Agilent 7800..... | 31 |
| Tabela 7 – Parâmetros operacionais adotados para o ICP OES Varian 710-ES..... | 31 |
| Tabela 8 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Nitossolo da região CEPEC..... | 35 |
| Tabela 9 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Argissolo da região Una..... | 36 |
| Tabela 10 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de solo do tipo Nitossolo da região CEPEC (n = 3)..... | 37 |
| Tabela 11 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de solo do tipo Argissolo da região Una (n = 3)..... | 41 |
| Tabela 12 – Determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Nitossolo da região CEPEC..... | 50 |
| Tabela 13 – Determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Argissolo da região Una..... | 50 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------|--|
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| CCT | Tecnologia de Celas de Colisão (<i>Cells Collision Technology</i>) |
| CEPEC | Centro de Pesquisa do Cacau |
| CEPLAC | Comitê Executivo do Plano de Cacau |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CRI | Interface de Reação-Colisão (<i>Collision/Reaction Interface</i>) |
| CRM | Material de Referência Certificado (<i>Certified Reference Material</i>) |
| DRC | Cela de Reação Dinâmica (<i>Dynamic Reaction Cell</i>) |
| FAAS | Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>) |
| GF AAS | Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>) |
| ICCO | <i>International Cocoa Organization</i> |
| ICP OES | Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>) |
| ICP-MS | Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>) |
| ICP-MS/MS | Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente e Configuração Tandem ou Triplo Quadrupolo (<i>Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry</i>) |
| LIBS | Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>) |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| MATLAB | <i>Matrix Laboratory</i> |
| MIP OES | Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado por Micro-ondas (<i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>) |
| MS | Espectrometria de Massas (<i>Mass Spectrometry</i>) |
| NIST | Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (<i>National Institute of Standards and Technology</i>) |

| | |
|-------|---|
| OES | Espectrometria de Emissão Óptica (<i>Optical Emission Spectrometry</i>) |
| ORS | Sistema Octapolar de Reação (<i>Octopole Reaction System</i>) |
| RNAs | Redes Neurais Artificiais (<i>Artificial Neural Network</i>) |
| RSD | Desvio Padrão Relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>) |
| SOM | Mapa Auto-Organizado (<i>Self-Organized Map</i>) |
| SRM | Material de Referência Padrão (<i>Standard Reference Material</i>) |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>) |

RESUMO

Um dos desafios atuais da pesquisa do solo é como avaliar a qualidade de forma simples e confiável. Os elementos traço nos solos foram determinados para avaliar correlações entre as concentrações dos mesmos, tipo de solo e sistema de manejo empregado no cultivo de cacau. Este trabalho teve como objetivo a aplicar um procedimento simples de digestão assistida por radiação micro-ondas baseado em USEPA 3051 A para amostras de solos cultivados com cacau no sul da Bahia e determinação dos microelementos extraídos por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e otimização das condições de análise no Sistema Octapolar de Reação (ORS) utilizado com He em modo de colisão para correção de interferências espectrais. Para informações complementares também foi realizada a determinação de macroatomados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Além disso, com base nas concentrações determinadas, os efeitos causados por processos antrópicos em solos coletados em áreas impactadas e em áreas de impacto limitado, assim como áreas com diferentes classes de solo e sistema de cultivo foram avaliados pela aplicação de redes neurais artificiais. Os analitos estudados foram As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni e Pb. A exatidão foi avaliada através da análise de um material de referência certificado e da realização de testes de adição e recuperação. A maioria dos analitos apresentaram teor abaixo do limite máximo estabelecido pelo CONAMA, exceto Cr e Ni, para a área antropizada do Nitossolo, apresentando, respectivamente, concentração máxima aproximada de 797, 13 mg L⁻¹ e 188,51 mg L⁻¹. Concluiu-se que o procedimento analítico foi adequado em termos de precisão, exatidão e sensibilidade. Considerando os resultados, pode-se estabelecer correlações entre as concentrações dos analitos e a classe de solo, sistema de manejo empregado no cultivo de cacau e profundidade do solo, como também pode-se inferir que os processos antropogênicos afetaram os solos estudados e causaram uma elevação das concentrações de metais que eventualmente podem causar efeitos tóxicos. Este trabalho contribui com importantes informações acerca dos perfis dos solos estudados, no entanto estudos adicionais são necessários para uma avaliação mais ampla da qualidade do solo utilizado para o cultivo de cacau na região Sul da Bahia.

Palavras-chave: Solo, Elementos traço, ICP-MS, ICP OES, Cultivo de Cacau, Região Sul da Bahia.

ABSTRACT

One of the current challenges of soil research is how to assess quality simply and reliably. The trace elements in the soils were determined to evaluate correlations between soil concentrations, soil type and management system used in cocoa cultivation. The objective of this work was to apply a simple procedure of microwave-assisted digestion based on USEPA 3051 A for samples of soils cultivated with cacao in southern Bahia and determination of microelements extracted by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and optimization of the conditions of analysis in the Octapole Reaction System (ORS) used with He in collision mode to correct spectral interferences. For further information, the determination of macroelements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) was also performed. Moreover, based on the determined concentrations, the effects caused by anthropic processes in soils collected in impacted areas and areas of limited impact, as well as areas with different soil classes and cultivation system were evaluated by the application of artificial neural networks. The analytes studied were As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, and Pb. Accuracy was assessed by analyzing a certified reference material and conducting addition and recovery tests. Most of the analytes had a content below the maximum limit established by CONAMA, except Cr and Ni, for the anthropized area of Nitossolo, presenting, respectively, a maximum concentration of approximately 797, 13 mg L⁻¹ and 188,51 mg L⁻¹, respectively. It was concluded that the analytical procedure was adequate in terms of precision, accuracy and sensitivity. Considering the results, it is possible to establish correlations between the concentrations of the analytes and the soil class, management system used in cocoa cultivation and soil depth, as well as it can be inferred that the anthropogenic processes affected the studied soils and caused an increase in the concentrations of metals that may eventually cause toxic effects. This work contributes with important information about the profiles of the studied soils, however additional studies are necessary for a broader evaluation of the soil quality used for the cultivation of cocoa in the southern region of Bahia.

Keywords: Soil, Trace elements, ICP-MS, ICP OES, Cultivation of Cocoa, South Region of Bahia.

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 | Objetivos | 12 |
| 1.1.1 | Geral | 12 |
| 1.1.2 | Específicos..... | 12 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 13 |
| 2.1 | Cultivo de cacau no sul da Bahia | 13 |
| 2.2 | Controle de qualidade dos solos | 14 |
| 2.2.1 | Importância da determinação de elementos traço em solo..... | 15 |
| 2.3 | Preparo de amostra para análise elementar | 18 |
| 2.3.1 | Micro-ondas e preparo de amostras de solo | 19 |
| 2.3.2 | Ácidos e misturas de ácidos empregados no preparo de amostras de solo | 22 |
| 2.4 | Técnicas baseadas em fontes de plasma aplicadas na análise de solo | 23 |
| 3 | METODOLOGIA | 27 |
| 3.1 | Áreas de estudo e coleta de amostras | 27 |
| 3.2 | Amostras, reagentes e padrões | 30 |
| 3.3 | Instrumentação | 30 |
| 3.4 | Preparo da amostra utilizando digestão assistida por radiação micro-ondas | 31 |
| 3.5 | Procedimentos de análise e avaliação da exatidão | 32 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1 | Exatidão do procedimento analítico e avaliação de interferências poliatômicas para determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb | 33 |
| 4.2 | Testes de adição e recuperação e aplicação do método EPA 3051 A para amostras de solo | 35 |
| 4.3 | Redes neurais e relações com as condições das áreas avaliadas | 45 |
| 4.3.1 | Região CEPEC – Nitossolo: áreas SAF e ANT | 45 |
| 4.3.2 | Região Una – Argissolo: áreas S e C | 47 |
| 4.4 | Comparação dos perfis dos solos Argissolo (Una) e Nitossolo (CEPEC - Ilhéus) | 50 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 53 |
| | REFERÊNCIAS | 54 |

1 INTRODUÇÃO

Conhecer as concentrações dos elementos traço presentes no solo é imprescindível para avaliar a sua qualidade e os impactos que se pode gerar em decorrência do seu uso para a agricultura ou como vetor de contaminação de rios e águas subterrâneas (GUILHERME et al., 2005; MARCHI et al., 2009). O termo elementos traço é utilizado para definir elementos encontrados em baixas concentrações com potencial tóxico, sejam elementos não-essenciais (e.g. Hg, Cd, Pb, As) ou até mesmo elementos essenciais aos organismos vivos (e.g. Cu, Fe, Cr, Ni e Zn), já que podem apresentar toxicidade devido às tendências bioacumulativas (MARTINS et al., 2011; MARCHI et al., 2009). Agrotóxicos e até mesmo insumos utilizados como corretivos para o solo podem consistir em fonte de contaminação por possuírem em sua composição vários desses elementos (MARCHI, 2009). Por isso, a determinação desses componentes em solos é necessária para avaliar a extensão de possíveis contaminações, especialmente no cultivo de cacau, que é matéria-prima básica para fabricação de chocolate, produto alimentício de grande consumo mundial.

A quantificação de metais em amostras de solo pode ser realizada por técnicas espectrométricas bem estabelecidas como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (KVÁČOVÁ et al. 2015; RADZIEMSKA E FRONCZYK 2015), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) (ŁUKOWSKI; WIATER, 2016; SAHA et al., 2015), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (ZHAO et al. 2015) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (KHAN et al., 2017; OKORIE et al., 2010). O ICP-MS apresenta algumas vantagens, como alta sensibilidade, permitindo medições de metais em níveis traço e ultratraço, bem como capacidade multielementar.

No entanto, processos de interferência isobárica podem limitar a aplicabilidade desse método instrumental, especialmente quando a composição da amostra apresenta alto grau de complexidade (MONTEIRO et al., 2008). Portanto, alguns recursos para a eliminação ou atenuação de espécies interferentes são necessários. Por exemplo, o uso de células que utilizam gases reativos ou de colisão que atuam diretamente na eliminação das espécies moleculares ou iônicas com a mesma razão massa/carga do analito de interesse (BECKER, 2007). A etapa de preparação da amostra também deve ser cuidadosamente avaliada para que os reagentes utilizados não impliquem em altas concentrações de espécies que possam combinar e gerar novas interferências (TAN; HORLICK, 1986).

A regulamentação brasileira do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (CONAMA 2009) recomenda o uso dos procedimentos 3040, 3051 e 3052 da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA (EDGELL, 1989; USEPA, 1996; USEPA, 1995) para o tratamento de amostras de solo no monitoramento da qualidade para uso agrícola. Procedimentos para preparo de amostras de solos baseados no uso de ácido fluorídrico são comumente empregados devido à sua reatividade com os altos teores de silicatos que compõem a matriz da amostra. No entanto, quando são utilizadas técnicas baseadas em fontes de plasma para a determinação dos analitos, o ácido fluorídrico pode danificar tochas de quartzo e sistema de introdução de amostras, que é basicamente constituído por dispositivos de vidro borossilicato. Assim, o uso apenas de ácido nítrico no tratamento da amostra de solo torna-se atrativo, pois além de não promover danos significativos aos componentes do instrumento, também reduz os problemas de interferências isobáricas ocasionados pela ocorrência de reações entre analitos e componentes dos reagentes do preparo da amostra (KINGSTON; HASWELL, 1997).

Diante disso, faz-se necessária a busca pela otimização desses métodos para aumentar a confiabilidade das análises, além de minimizar a insuficiência de estudos ambientais que contribuem para o diagnóstico da qualidade de solos utilizados em culturas de cacau da região do Sul da Bahia.

Este trabalho surgiu da necessidade de obter estudos direcionados à quantificação de elementos traço potencialmente tóxicos do solo de cultivo de cacauzeiro da região do Sul da Bahia, um vez que ainda são poucos conhecidos os níveis desses elementos em solos dessa região, aliada à necessidade de avaliação de protocolos de preparo de amostra em função das características físicas e químicas dos solos. Como informações complementares, os teores de alguns macroelementos também foram determinados.

Para tal estudo, foi realizada a avaliação da concentração de elementos com potencial toxicológico, bem como macroelementos, em duas classes de solos (Argissolo e Nitossolo) cultivados com cacauzeiros por dois sistemas de plantio (com sombreamento e completamente exposto ao sol) utilizando o método de digestão 3051 A da USEPA e posterior determinação elementar por meio da técnica espectrométrica de massas com plasma acoplado indutivamente e da técnica espectrométrica de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Avaliar os níveis de elementos traço em solos de diferentes classes sob cultivo de cacaueteiro utilizando técnicas espectrométricas com fonte de plasma.

1.1.2 Específicos

- Otimizar parâmetro instrumental da espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) para determinação de elementos traço em amostras de solos sob cultivo de cacaueteiro dos municípios de Ilhéus (Nitossolo) e Una (Argissolo);
- Avaliar a eficiência do procedimento de preparo de amostra e ocorrência de interferências espectrais em ICP-MS frente a solos de diferentes composições (Nitossolo e Argissolo);
- Determinar concentração de macronutrientes em amostras de solos sob cultivo de cacaueteiro dos municípios de Ilhéus (Nitossolo) e Una (Argissolo) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado utilizando protocolo apropriado;
- Analisar os resultados por meio de Redes Neurais Artificiais;
- Investigar a relação entre níveis dos elementos quantificados em função da classe, sistema de cultivo e profundidade de cada solo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cultivo de cacau no sul da Bahia

O cacau, fruto da espécie *Theobroma cacao L.*, tem sua origem em regiões de florestas pluviais da América Tropical, localizadas na América Central e norte da América do Sul, especificamente entre a bacia amazônica e as Guianas. Os Maias e os Astecas foram os primeiros a manter um cultivo sistemático do cacau, sendo considerado por esses povos de alto valor econômico e religioso (ROSÁRIO, 1978; SÁNCHEZ, 2011).

No Sul da Bahia o início do cultivo do cacau data de 1746, onde encontrou condições climáticas e de solo favoráveis ao seu desenvolvimento, obtendo uma grande expansão durante os anos de 1896 a 1930, passando a substituir a monocultura de cana-de-açúcar e adentrar áreas ainda florestadas (BONDAR, 1938 apud PIASENTIN; SAITO, 2014).

Na região Sul da Bahia se instalou diversos tipos de cultivos. De acordo com Piasentin e Saito (2014) identificam-se seis principais métodos de cultivo de cacau utilizados na região que variam entre o plantio completamente exposto ao sol (corte e queima) até o plantio com sombreamento denso, no qual são mantidas árvores remanescentes da Mata Atlântica associadas ao plantio de cacau, estabelecendo um sistema agrossilvicultural denominado cabruca (LOBÃO et al, 1997)

Existe preferência dos agricultores pelo sistema cabruca e menor interesse no plantio baseado na queima e exposição ao sol. Isto porque este último método favorece uma menor longevidade da plantação em decorrência da rápida perda de fertilidade natural do solo (substâncias húmicas), provocada pelas queimadas e maior lixiviação do solo, além de, dentre outras desvantagens, maior susceptibilidade às pragas e elevado custo com mão de obra para o preparo do solo. Outro fator importante para a prevalência do sistema cabruca foi a crescente preocupação, a partir da década de 90, com questões ambientais e forte tendência da busca pela sustentabilidade, favorecendo as iniciativas de modelo agrícola sustentável (PIASENTIN; SAITO, 2014).

Por um longo período a produção de cacau teve forte participação na economia brasileira, até sofrer considerável perda de produtividade ocasionada por problemas fitossanitários no anos 90, especialmente na Bahia, maior região produtora na época. Embora, nos últimos anos a produção interna tenha tido expressiva participação na economia, configurando o Brasil como 6º maior produtor mundial em 2014, nos anos mais recentes a

produção tem apresentado considerável redução (COELHO, 2014; LOUREIRO, 2014; PEREIRA, 2017).

O cenário atual da produção cacaueteira brasileira encontra-se dividido entre a necessidade de aumentar a produtividade das áreas cultivadas e o desafio de agregar valores à produção de cacau (ICCO, 2012; LOUREIRO, 2014).

O sul da Bahia teve um especial ganho no cenário comercial em 2018, com a conquista do Selo de Indicação Geográfica. O selo é concedido a lugares que possuem produtos ou serviços com características locais e únicas. O Sul da Bahia conquistou esse título por toda história e tradição envolvida na produção de cacau, a exemplo do modo de produção caracterizado pelo sistema cabruca (FIEB, 2018).

2.2 Controle de qualidade dos solos

O solo é considerado um recurso essencial à sobrevivência humana, mais especificamente desde que o homem passou a utilizá-lo para produzir alimento a partir do surgimento da agricultura. Com o progresso e expansão das técnicas agrícolas, assim como o advento da preocupação com questão ambientais no mundo moderno, emergiu a necessidade de discutir sobre a qualidade do solo (VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, 2009).

Doran (1997) define a qualidade do solo como sendo “a capacidade de um solo funcionar dentro dos limites de um ecossistema natural ou manejado, para sustentar a produtividade de plantas e animais, manter ou aumentar a qualidade do ar e da água e promover a saúde das plantas, dos animais e dos homens”. À vista disso, vários fatores precisam ser avaliados para definir a qualidade de um determinado solo.

Para avaliar a relação agricultura e meio ambiente e os processos que ocorrem dentro desse agrossistema foram criados índices de sustentabilidade como forma de estabelecer referências reprodutíveis dos limites ou índices aceitáveis de determinados parâmetros do meio agrícola (GOMES M.; FILIZOLA, 2006). Para a avaliação da qualidade do solo, foram criados dentro desses índices os indicadores, que podem ser categorizados em descritivos, como os visuais ou morfológicos, e em analíticos, que são os de natureza física, química e biológica (ARAÚJO, et. al., 2012).

Os indicadores visuais baseiam-se em aspectos morfológicos visíveis ou susceptíveis a serem distinguidos sem a realização de análises laboratoriais (NIERO, 2010). Shepherd (2000) definiu propriedades visuais e métodos para avaliação da qualidade do solo com base

na comparação entre as características do solo observado em campo e fotografias e descrições pré-estabelecidas.

O indicadores físicos caracterizam-se pela avaliação de densidade, porosidade, textura, espessura, resistência à penetração, capacidade de retenção da água entre outros. Já os indicadores químicos são fatores relacionados à acidez do solo, teor de matéria orgânica, conteúdo de nutrientes, elementos fitotóxicos e saturação de bases e de alumínio. E os indicadores biológicos correspondem à avaliação da biomassa microbiana do solo, nitrogênio mineralizável, respiração microbiana do solo, atividade enzimática e quociente metabólico (ARAÚJO, et. al., 2012).

2.2.1 Importância da determinação de elementos traço em solos

A qualidade dos solos tem sido alvo de crescente preocupação para sobrevivência dos ecossistemas e, especialmente para a qualidade de vida humana, já que é um dos principais recursos para produção de alimentos.

A presença de alguns elementos como, Ca, Fe, K, Mg, Mn e P é essencial no solo pois realizam função nutricional para as plantas. No ramo da agricultura, a nutrição mineral, tem grande importância para aumento da produtividade e qualidade dos produtos. Para que essa intervenção seja adequada faz-se necessário conhecer o teor desses elementos no solo para uso adequado dos corretivos e fertilizantes (BOARETTO; LAVRES JR; ABREU-JÚNIOR, 2014.)

A necessidade de produção de alimentos em larga escala estimula o crescente uso de fertilizantes, adubos e agrotóxicos, e o uso indiscriminado desses tem por consequência o aumento significativo na degradação dos solos (MARTINS; FERNANDES, 2017; COMIN; LOVATO, 2014). Vários fatores contribuem para a degradação do solo, que pode ser classificada como física, química ou biológica. A degradação química decorre de impactos negativos sobre as propriedades químicas do solo ocasionados por processos químicos como a acidificação, lixiviação, acúmulo de substâncias tóxicas, salinização e diminuição dos teores de matéria orgânica (COMIN; LOVATO, 2014).

A contaminação gerada pelo acúmulo de substâncias tóxicas afeta diretamente os alimentos, uma vez que o acúmulo de nutrientes e metais no solo aumenta a disponibilidade destes para as plantas, podendo interferir nas funções vitais e/ou torná-las fontes de contaminação para a alimentação humana. Nos frutos do cacau por exemplo, há estudos de acúmulo de metais tóxicos ou potencialmente tóxicos, indicando o cádmio como o principal

deles, o qual reduz a fotossíntese, absorção de água e nutrientes, resultando na inibição do crescimento, escurecimento das pontas das raízes e por consequência morte da planta (TOBÓN, 2015; YADAV, 2010).

Desse modo, se torna importante estabelecer limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos comercializados. Essa preocupação se estende aos produtos derivados do cacau, que possuem amplo consumo no Brasil e no mundo. O principal deles é o chocolate, que segundo dados da International Cocoa Organization - ICCO (2012) teve no consumo mundial um aumento de 10% no período de 2002 a 2010, e como principais consumidores países europeus, Estados Unidos, Brasil, Japão e Austrália.

No Brasil, há regulamentações para as concentrações máximas permitidas de contaminantes inorgânicos em alimentos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), responsável por essa regulamentação na produção nacional de alimentos, define esse valores (Tabela 1) para chocolates com menos de 40% de cacau e com mais 40% de cacau, os quais são apresentados na Resolução nº 42 e são considerados como valores de referência para análises (ANVISA, 2013).

Tabela 1 – Concentrações máximas permitidas pela ANVISA de contaminantes inorgânicos em chocolates e produtos de cacau

| Substâncias | Limite máximo (mg kg⁻¹) | | |
|--------------------|---|--|---|
| | Inorgânicas | Chocolates e produtos de cacau com menos de 40% de cacau | Chocolates e produtos de cacau com mais de 40% de cacau |
| Arsênio | | 0,20 | 0,40 |
| Cádmio | | 0,20 | 0,30 |
| Chumbo | | 0,20 | 0,40 |

Fonte: Resolução ANVISA nº 42, 2013.

Com equivalente importância, há também orientações de valores de concentração de metais no solo para a avaliação da sua qualidade. A referência nacional para avaliação da qualidade dos solos e águas quanto à presença de substâncias químicas é estabelecida pelo Conselho nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Tabela 2 mostra limites permitidos de elementos e substâncias em solos e águas subterrâneas definidos pela Resolução nº 420 CONAMA, 2009).

Tabela 2 – Valores de referência para investigação de elementos e substâncias inorgânicas em solos estabelecido pelo CONAMA

| Substâncias Inorgânicas | Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco) | | |
|-------------------------|---|-------------|------------|
| | Agrícola | Residencial | Industrial |
| Alumínio | - | - | - |
| Antimônio | 5 | 10 | 25 |
| Arsênio | 35 | 55 | 150 |
| Bário | 300 | 500 | 750 |
| Boro | - | - | - |
| Cádmio | 3 | 8 | 20 |
| Chumbo | 180 | 300 | 900 |
| Cobalto | 35 | 65 | 90 |
| Cobre | 200 | 400 | 600 |
| Cromo | 150 | 300 | 400 |
| Ferro | - | - | - |
| Manganês | - | - | - |
| Mercúrio | 12 | 36 | 70 |
| Molibdênio | 50 | 100 | 120 |
| Níquel | 70 | 100 | 130 |
| Nitrato (como N) | - | - | - |
| Prata | 25 | 50 | 100 |
| Selênio | - | - | - |
| Vanádio | - | - | - |
| Zinco | 450 | 1000 | 2000 |

Fonte: Resolução CONAMA nº 420, 2009.

2.3 Preparo de amostra para análise elementar

A técnica utilizada para determinação elementar e preparo de amostra possuem uma importante interdependência na análise química. Apesar dos avanços tecnológicos empenhados às técnicas de introdução de amostras, e do surgimento de técnicas de análise direta, como a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) a maioria das análises para determinação de metais ainda é realizada em amostras solubilizadas (LEE, 2004). Essa preferência pode ser atribuída à necessidade de obter uma amostra com certa homogeneidade pela preocupação com a representatividade das alíquotas de amostras grandes e complexas, pelos melhores resultados de precisão e exatidão a serem obtidos a partir de amostras em solução, e também pelos instrumentos disponíveis comercialmente responderem melhor com amostras solubilizadas (SNEDDON, 2006).

Dessa forma, é fundamental uma etapa de preparo de amostra anterior à determinação dos analitos. É importante destacar que o preparo da amostra se configura como uma etapa crítica dentro da sequência analítica, sendo responsável pela maioria dos erros associados à análise (KRUG, 2016; SNEDDON, 2006).

Os principais métodos de preparo de amostras classificam-se em dissolução, decomposição por via úmida e decomposição por via seca. A dissolução caracteriza-se pela conversão de uma amostra no estado sólido em solução, podendo ser por meio de uma reação química com utilização de ácidos ou bases geralmente em temperatura ambiente (KRUG, 2016; OLIVEIRA, 2003).

A decomposição por via seca, também chamada de abertura da amostra, consiste nos métodos de fusão e decomposição que são realizados sem o uso de reagentes ácidos, mas que geram resíduos solúveis em ácidos diluídos. Ambos métodos aplicam-se a grandes quantidades de amostras que podem ser posteriormente solubilizadas em pequenas quantidade de ácidos. Apesar da economia de reagentes, pode ocorrer comprometimento da exatidão por possíveis contaminações dos recipientes utilizados (ex: cadinhos) e não serem recomendados para determinação de elementos voláteis (KRUG, 2016; OLIVEIRA, 2003).

A decomposição por via úmida, ou digestão, consiste na decomposição de compostos orgânicos ou inorgânicos com o uso de ácidos minerais e aquecimento. Este método apresenta-se mais eficiente que os mencionados anteriormente por promover melhor disponibilidade do analito em matrizes complexas, principalmente compostos com presença de silicatos, como o solo, considerando contaminações e perdas por volatilização, já que pode ser realizado sob sistema fechado (KRUG, 2016; OLIVEIRA, 2003).

No preparo de amostras de solo a disponibilização dos analitos pode ocorrer por duas formas: extração ou decomposição da amostra. Para isso são utilizados diversos instrumentos que realizam ou auxiliam a extração ou decomposição da amostra: bloco digestor, banho e sonda ultrassônicos, chapa aquecedora e micro-ondas.

2.3.1 Micro-ondas e preparo de amostras de solo

A radiação de micro-ondas abrange uma faixa de frequência de 0,3 a 30 GHz do espectro eletromagnético. Basicamente, o funcionamento do equipamento de micro-ondas baseia-se na capacidade de interferência das micro-ondas no meio material, onde a energia liberada por essas ondas são capazes de realizar interações, principalmente pelo considerável aumento de temperatura do material ao qual é irradiada favorecendo a decomposição. O uso dessa radiação para tratamento das amostras tem se mostrado um processo mais rápido, devido à transferência direta da energia de micro-ondas para a amostra por polarização de absorção e aquecimento simultâneo, com maior segurança e eficiência em relação a sistemas convencionais de aquecimento, como placa aquecedora e bloco digestor (KRUG, 2016; CAMEL, 2000).

O sistema empregado na digestão de amostras por radiação micro-ondas pode ser classificado de acordo com o tipo de frasco utilizado: sistema aberto e sistema fechado. Nos sistemas abertos o procedimento é realizado sob pressão atmosférica, tendo portanto como limite máximo de temperatura o ponto de ebulição do solvente em determinada pressão. Apresentam a possibilidade de remover os produtos gasosos gerados e de adicionar reagentes durante o processo (KRUG, 2016). Nos sistemas fechados o limite máximo de temperatura pode ser estabelecido acima do ponto de ebulição do solvente, aumentando a velocidade e eficiência do procedimento (CAMEL, 2000). É recomendado para a digestão de amostras nas quais objetiva-se a determinação de componentes voláteis.

As vantagens apresentadas pelo sistema com radiação micro-ondas quando comparado aos sistemas convencionais são: a) maior eficiência na dissolução em altas temperaturas; b) risco reduzido de perdas de analitos por volatilização; c) risco reduzido de contaminações oriundas do ambiente de trabalho e d) menor consumo de reagentes de alta pureza.

As desvantagens são: i) Digestão de pequena quantidade de amostra, em virtude da dependência da pressão interna em relação à pressão de vapor do ácido empregado e da pressão resultante gerada pelos produtos gasosos de reações que ocorrem internamente e ii) resistividade à pressões elevadas dos materiais utilizados na fabricação dos frascos. Nos

sistemas disponibilizados comercialmente destacam-se o uso de dispositivos de segurança de abertura e fechamento dos fracos que possuem sensores de pressão e temperatura, permitindo o alívio da pressão excedente (KRUG, 2016).

Atualmente os materiais mais utilizados para fabricação dos vasos são PTFE, PFA, TFM®, sendo estes dois últimos os que apresentam melhor desempenho. Com o TFM® pode-se alcançar uma temperatura operacional de 300 °C. No entanto, para fins de prolongar a vida útil do material deve-se evitar exposições superiores a 20 min, sendo então recomendado temperatura máxima em torno de 260 °C. Para o uso de temperaturas e pressões mais elevados são empregados os fracos de quartzos, podendo suportar condições de 80 bar e 280 °C em procedimentos de rotina (KRUG, 2016).

Na Tabela 3 são apresentados trabalhos do período de 2010 à 2017 que abordam o uso de digestão assistida por radiação micro-ondas no preparo de amostras de solo para determinação de elementos traço. Alguns desses trabalhos mostram uma tendência em se utilizar o método 3051 A para a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas de sedimentos, solos e óleos da United States Environmental Protection Agency (US EPA, 2007). Este método consiste na decomposição de 0,5 g de amostra em 10 mL de ácido nítrico concentrado ou em 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico concentrados, aquecidos por 10 minutos em um forno de micro-ondas em vasos fechados, sendo o conteúdo do vaso filtrado, centrifugado, sedimentado e diluído após o aquecimento, e então analisado por técnica apropriada.

Tabela 3 – Trabalhos utilizando digestão assistida por radiação micro-ondas para determinação de elementos traço em solos publicados no período de 2009 a 2019

| Analito | Procedimento para Digestão | Técnica | Referência |
|---|---|----------------|----------------------------------|
| Pb, Zn, Cd e Cu | EPA 3051 A 9 ml de HNO ₃ 3 ml de HCl | ICP OES | (RODRIGUEZ et al, 2009) |
| Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn | EPA 3051 A 0,5 g 10 min 7 mL HNO ₃ 2 mL H ₂ O ₂ | GFAAS | (ŠKRBIĆ; DURŠIĆ-MLADENVIĆ, 2010) |
| Li, V, Co, As, Y, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Th e U | EPA 3051 A 9 mL HNO ₃ (69%) 3 mL HCl (36%) 4,5 min 170 °C | ICP-MS | (CARRERO et al., 2010) |

Tabela 3 – Continuação

| Analito | Procedimento para Digestão | Técnica | Referência |
|--|--|----------------|--|
| Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn | EPA 3051 A 0,5 g 10 mL HNO ₃ , 3 mL HF and 15 mL HBO ₃ 180±5 °C 9,5 min | ICP OES | (AKKAJIT; TONGCUMPOU, 2010) |
| As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn | 0,5 g HNO ₃ (65%) HCl (37%) 3:1 | ICP OES | (ZIMMER et al., 2010) |
| As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn | EPA 3052 0,5g 9,0 mL de HNO ₃ 3,0 mL de HF | ICP-MS | (HU et al, 2013) |
| As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Tl, U e Zn | 0,3 g 10% (v/v) HNO ₃ 7% (v/v) HF | ICP-MS | (CHANDRASEKARAN, KARUNASAGAR, MAMATHA, 2015) |
| As, Cd, Cu, Mn, Pb, V e Zn | EPA 3051 A HCl / HNO ₃ | ICP OES | (ARMIENTA et al., 2016) |
| As | EPA 3051 A 0,25 g 6 mL HNO ₃ 14,5 mol L ⁻¹ | EAA-FG | (SOUZA et al.,2016) |
| Cd, Cu, Ni, Pb e Zn | EPA 3051 A 1:3 HCl/HNO ₃ (v/v) | ICP OES | (DOS SANTOS- ARAUJO; ALLEONI,2016) |
| As e Mn | 300 mg 1,5 mL HNO ₃ 70% (m / m) 4,5 mL HCl 37% (m/m) | HGAAS FAAS | (WATERLOT; PELFRÊNE; DOUAY, 2016) |
| Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn | 0,2-0,3 g 1: 3 HNO ₃ / HCl 10 ml | ICP OES | (DEMIR et al., 2016) |
| Cu, Mo, Pb, Ni, Zn, Cd, Hg, As e Cr | 0,5 g 10 ml de água régia (HNO ₃ /HCl 3:1) 33 min a 210 °C | ICP OES | (SZÁKOVÁ; KRÝCHOVÁ; TLUSTOŠ, 2016) |
| Pb, Zn, Cd, Ni, Cr e Cu | 500mg 7 ml de HNO ₃ (65%) 1 ml de H ₂ O ₂ (30%) 10 min a 200 °C | ICP OES | (SZÁKOVÁ et al., 2016) |
| Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn | EPA 3050b 0,5 g 9 mL de HCl 3 mL de HNO ₃ | ICP OES | (MILIĆEVIĆ et al, 2017) |
| As, Cu, Hg, Mn, Ni and Pb | EPA 3052 0,5g 15,0 mL de HNO ₃ 5,0 mL de HF | ICP-MS | (ZHANG et al, 2018) |
| Cd, Cu, Cr, Pb e Zn | HCl, HNO ₃ , HClO ₄ e HF 180 °C | ICP-MS | (MAO et al, 2019) |

2.3.2 Ácidos e misturas de ácidos empregados no preparo de amostras de solo

Os critérios para escolha dos reagentes no preparo de amostras podem ser estabelecidos considerando-se a classificação das mesmas em orgânicas e inorgânicas. Para amostras orgânicas deve-se priorizar reagentes com potencial para promover a oxidação dos compostos. Para as amostras inorgânicas, há uma criticidade maior, para a qual deve-se considerar as propriedades dos ácidos, como caráter oxidante e complexante, ponto de ebulição, riscos de passivação e formação de precipitados. Existem alguns ácidos minerais que comumente são utilizados como reagentes no processo de digestão, como por exemplo ácido nítrico, ácido clorídrico e o ácido fluorídrico (KRUG, 2016).

O ácido nítrico é muito empregado na digestão de amostras pelo seu poder oxidante elevado, pode ser utilizado em altas temperaturas e a maioria dos seus produtos de reação são nitratos metálicos, quase todos solúveis em água, o que lhe confere ampla aplicabilidade por facilitar a separação dos metais mediante filtração dos precipitados (KRUG, 2016).

O ácido fluorídrico tem considerável ação desidratante, é empregado em amostras que contém silicatos ou metais de alta resistência química (ex: Nb, Ti, Zr, W), também apresenta efetividade na digestão de carbetos, nitretos e boretos. No entanto, tende a ser evitado devido à sua acentuada periculosidade (KRUG, 2016).

O Ácido clorídrico tem seu uso associado a sua capacidade despassivante e complexante, o qual propicia a formação de complexos fortes de muitos íons metálicos com íons cloreto (ex: Au^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) e apresenta maior eficiência como solvente para vários metais e óxidos que outros ácidos minerais oxidantes (KRUG, 2016).

O solo contém componentes diversos com grande variação entre regiões distintas, constituindo-se em uma matriz complexa composta por uma mistura de material mineral, orgânico e antropogênico em variados níveis (majoritários, menores e traço) (JANTZI; ALMIRALL, 2014). Por este motivo o emprego de ácidos para a digestão dessas amostras requer a análise dos compostos e das ligações químicas presentes, sendo geralmente necessário a combinação de diferentes propriedades de cada reagente, resultando no uso de misturas de ácidos para um processo eficiente de digestão (KRUG, 2016).

O emprego da mistura de ácidos está associada a necessidade de unir propriedades distintas apresentadas por diferentes ácidos, para promover a potencialização de propriedades de determinado ácido, para gerar produtos com maior reatividade que aqueles formados por cada ácido utilizado isoladamente ou até mesmo para minimizar alguma propriedade

indesejável de determinado ácido (KRUG, 2016). A exemplo, seguem as misturas de ácidos mais utilizadas para o preparo de amostras de solos:

- Ácido nítrico/Ácido fluorídrico - A utilização de solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico é um exemplo de mistura de ácidos obtida com o intuito de obter propriedades apresentadas por determinados ácidos isolados, nesse caso, ação complexante e ação oxidante.
- Água régia (Ácido nítrico/Ácido clorídrico) - A água régia consiste na mistura de HNO₃ concentrado (69%) com HCl concentrado na proporção 1:3. Nesta solução ocorre a oxidação do HCl pelo HNO₃ originando produtos, como o cloreto de nitrosila (NOCl), com potenciais oxidativos e reativos consideravelmente altos.

Embora o ácido fluorídrico forneça o ânion mais poderoso dentre os ácidos complexantes comumente utilizados no preparo de amostras, uma das suas principais aplicações que é a dissolução de compostos contendo silicatos (Equação 1), componentes majoritários nos solos, torna-se também um aspecto crítico para determinação em ICPs, uma vez que, a tocha, importante componente para atomização dos elementos nos ICPs é formada por dióxidos de silício (quartzo). Além de ser necessário, para sua remoção da amostra, o uso de ácido bórico, prologando as etapas do preparo de amostras (KRUG,2016).



Desse modo, evitar o uso do ácido fluorídrico em digestão ácida tem sido um objetivo no desenvolvimento de métodos de preparo de amostras, a fim de evitar danos aos equipamentos, sua manipulação, pela alta periculosidade, e de obter métodos cada vez mais simples e com elevada frequência analítica.

2.4 Técnicas baseadas em fontes de plasma aplicadas na análise de solo

A análise química elementar tem obtido considerados avanços com o surgimento das técnicas espectrométricas com fontes de plasma, em virtude das vantagens oferecidas quando comparadas a outras técnicas consolidadas na área, como espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) (MONTASER et al, 2002). Dois fenômenos físico-químicos fundamentam essas técnicas com fonte de plasma: 1) processos de excitação e emissão de radiação com comprimento de

onda característico do analito, como na espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e na espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado por micro-ondas (MIP OES); e 2) formação de íons monovalentes com posterior direcionamento a um analisador de massas, como na espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). As razões para o reconhecimento de tais técnicas são as características multielementares, diferentemente das técnicas baseadas na absorção atômica, menores limites de detecção, maior sensibilidade, ampla faixa linear, espectros simples e elevada frequência analítica (THOMAS, 2008).

A espectrometria de emissão óptica (OES) baseia-se no fenômeno de emissão de radiação resultante da interação entre radiação eletromagnética e átomos gasosos. Quando um átomo em seu estado fundamental é incidido com certa quantidade de energia ele pode sofrer excitação, absorvendo radiação de um determinado comprimento de onda (absorção atômica) e promovendo a configuração eletrônica para um estado menos estável. Como esse estado excitado é instável, o átomo tende a retornar ao estado de energia mais estável, portanto, mais baixo, liberando a energia absorvida em forma de radiação das regiões do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético, com comprimentos de ondas característicos da transição eletrônica ocorrida. Essa especificidade do comprimento de onda emitido permite a identificação do elemento emissor, e a intensidade da radiação permite determinar a concentração do elemento na amostra. Por isso, a vasta aplicação da técnica na determinação de elementos químicos (SKOOG, 2006).

A MIP OES é uma técnica que alia a instrumentalização da espectrometria de emissão óptica com o micro-ondas para acoplamento do plasma, obtendo assim um sistema eficiente com respostas analíticas mais sensíveis para alguns elementos em determinadas amostras e vantagens no custo operacional, quando comparado ao ICP OES. Vários trabalhos são encontrados na literatura que confirmam as vantagens oferecidas pela técnica (NIEDZIELSKI et al, 2015; LIMA et al, 2015; DONATI et al, 2013). Alguns deles indicam o uso da técnica com pequenas modificações no sistema, que conferem uma análise de elementos traço em amostras complexas com menor tempo de duração e custo quando comparada ao sistema tradicional, como o sistema combinado com o protótipo Helios Rapid Ashing (HRA), um aparelho simples de secagem, proposto por Williams et al (2017).

A espectrometria de massas (MS) é uma técnica instrumental baseada na formação de íons em plasma induzido de argônio (temperaturas de até 10000 K) e separação destes em função da razão massa/carga identificados por um analisador de massas. Utilizada para

identificação tanto de íons de elementos como para compostos simples e moléculas mais complexas em análises qualitativas por meio da identificação no espectro de massas e em análises quantitativas, por ser a concentração das espécies diretamente proporcional à intensidade do sinal gerado no espectro (GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008).

A MS é uma técnica que apresenta vantagens em relação a OES pela alta sensibilidade e capacidade de detectar espécies em matrizes complexas. Possui ampla aplicação na análise química, fornecendo informações sobre energias de ligação, composição estrutural, dados cinéticos, físico-químicos e quânticos de moléculas orgânicas e composição elementar e isotópica em compostos inorgânicos (GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2008).

Entretanto, apesar dos avanços e diversidade de aplicações, as técnicas OES e MS apresentam alguns problemas associados à interferências químicas e transporte da amostra no instrumento, principalmente em matrizes complexas. No ICP-MS, em especial, além destes problemas também são observadas interferências isobáricas, que são interferências ocasionadas pela detecção da razão massa/carga de íons isobáricos que devido à similaridade se sobrepõem às massas dos analitos (KRUG, 2008). Esses problemas constituem aspecto crítico na análise de constituintes inorgânicos, sendo mais acentuado para determinações de elementos em baixas concentrações. Na Tabela 4 são apresentados exemplos comuns de interferências isobáricas.

Tabela 4 – Interferências isobáricas

| Isótopo | Abundância natural relativa | |
|--------------------|-----------------------------|--|
| | (%) | Interferente |
| $^{52}\text{Cr}^+$ | 83,76 | $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ e $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ |
| $^{55}\text{Mn}^+$ | 100 | $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$ |
| $^{56}\text{Fe}^+$ | 91,66 | $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ |
| $^{64}\text{Zn}^+$ | 48,89 | $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{32}\text{S}_2^+$ |
| $^{75}\text{As}^+$ | 100 | $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+\text{H}^+$ |
| $^{80}\text{Se}^+$ | 49,82 | $^{40}\text{Ar}_2^+$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ |

Fonte: Thomas (2008).

Relatos na literatura apontam um cuidado especial que deve ser direcionado ao preparo de amostras como alternativa para diminuir as interferências ocasionadas pela composição da matriz. Uma das estratégias tem sido o uso de ácidos diluídos na digestão de amostras complexas, uma vez que a presença dos reagentes pode influenciar os mecanismos reacionais e interferir na produção de íons moleculares (KRUG, 2008).

Quanto às alternativas para corrigir ou minimizar interferências isobáricas no ICP-MS, há o uso de interface ou cela com sistemas de reações e colisões (tecnologia de celas de colisão (CCT), cela dinâmica de reação (DRC) e interface de reação-colisão (CRI), que consiste na introdução de diferentes gases no sistema e interação destes com os interferentes por processos colisionais ou reacionais (THOMAS, 2008; WEI et al., 2014).

Nos processos colisionais, a exemplo do que ocorre com a introdução de gases inertes como o He e Xe, há uma maior possibilidade dos interferentes colidirem com os gases, pois possuem uma maior área transversal que os analitos de mesma razão carga/massa, diminuindo assim sua energia cinética. Já nos processos reacionais, originados pela introdução de gases como H₂, NH₃, CO ou CH₄ há a ocorrência de reações destes com as espécies poliatômicas, gerando espécies não interferentes através de transferência de carga, de prótons, de hidrogênio ou de átomos (THOMAS, 2008; WEI et al., 2014).

Um novo sistema, considerado de alta resolução, foi desenvolvido baseado em triplo quadrupolo, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e configuração tandem (ICP-MS/MS), que consiste na combinação de dois analisadores de massa e uma cela de reação/colisão (ORS, ocotopole reaction system) posicionada entre os analisadores (FERNÁNDEZ et al, 2012).

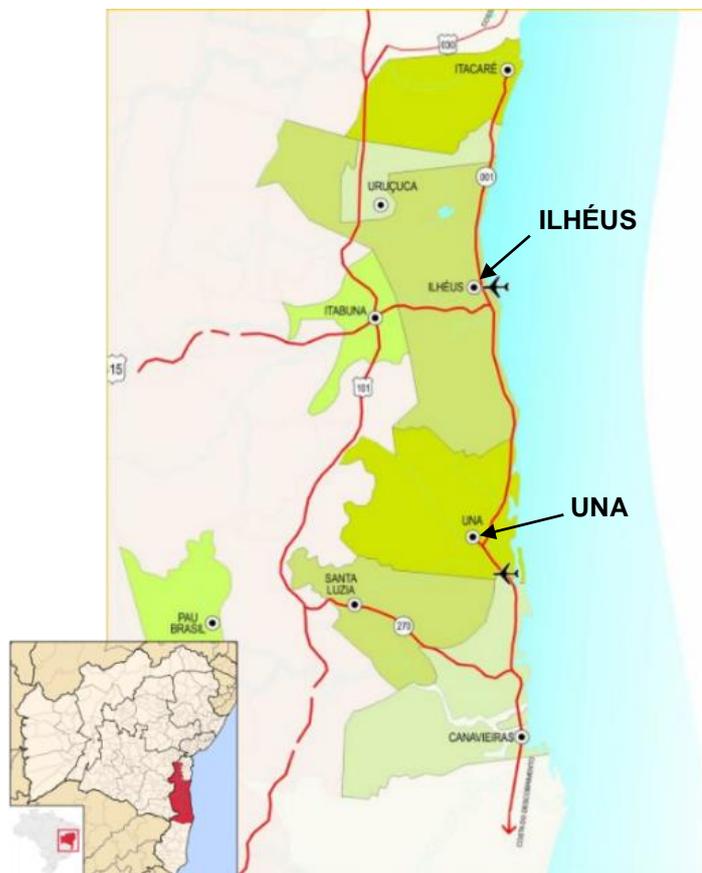
O sistema do ICP-MS com configuração tandem oferece reduções de interferências isobáricas com desempenho mais eficiente que o sistema baseado em quadrupolo simples, no qual há o controle dos íons que entram na célula de reação/colisão mantendo as condições de operação em MS/MS de forma consistente e controlada (FERNÁNDEZ et al, 2012). A eficiência dessa técnica foi avaliada por Amaral et al (2015a) na remoção de íons poliatômicos a partir do uso de O₂ na cela ORS e determinação de As, Cr e V pela formação de seus óxidos ($^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ e $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$). Amaral et al (2015b) utilizaram esse sistema para determinar carbono de diferentes fontes, obtendo uma recuperação de 96 a 100% em amostras de plantas.

3 METODOLOGIA

3.1 Áreas de estudo e coleta de amostras

As amostras dos solos foram coletados em dois locais que integram a região Cacaueira da Bahia (Figura 1), localizada na região Sul da Bahia, classificados como Região CEPEC e Região Una. A região CEPEC está situada no Centro de Pesquisa do Cacau - CEPEC, setor vinculado ao Comitê Executivo do Plano de Cacau - CEPLAC do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), localizado no km 22 da rodovia Jorge Amado, na região sul do estado da Bahia, na cidade de Ilhéus, na latitude $14^{\circ} 47' S$ e longitude $39^{\circ} 16' W$. A região Una está situada numa fazenda localizada no município de Una, na latitude $15^{\circ} 17' S$ e longitude $39^{\circ} 04' W$.

Figura 1 – Mapa da região Cacaueira da Bahia



Fonte: <http://unacostadocacau.blogspot.com/2013/05/mapa-da-costa-do-cacau-localizacao-de.html>

De acordo com a classificação de Köppen (1928), o clima nas regiões amostradas é Af-tropical-úmido com precipitação média anual de 1830 mm, umidade relativa em torno de 80% e temperatura média anual variando entre $21,5$ e $25,5$ °C. De acordo com o Sistema

Brasileiro de Classificação de Solos, o solo do CEPEC foi classificado como Nitossolo Háplico Eutrófico saprolítico (Figura 2) (SANTANA, 2016) e o da região de Una como Argissolo Amarelo Distrófico latossólico (Figura 2) (SANTANA et al. 2003).

Figura 2 – Monolitos de solos Nitossolo e Argissolo



Fonte: Acervo de monolitos de solos do CEPEC/CEPLAC.

O Nitossotolo Háplico Eutrófico saprolítico é caracterizado por apresentar alta ou média fertilidade natural, textura argilosa, acidez ligeiramente elevada com potencial para uso agrícola, e o Argissolo Amarelo Distrófico latossólico caracteriza-se por apresentar profundidade média a alta, textura arenosa média, com baixa fertilidade (SANTANA et al, 2002; SANTANA et al, 2003; SANTANA et al, 2016)

Em cada região as amostras de solo foram obtidas em duas áreas distintas. Na região CEPEC, em uma área, o cacau *Theobroma cacao L* foi sombreado com a eritrina *Erythrina spp* formando um sistema agroflorestal "cacau x eritrina" (área SAF). A associação de cacau com plantas de sombreamento é comum no cultivo no sul do Estado da Bahia e representa aproximadamente 30% do total de 500.000 hectares com essa espécie na região. A outra área

localizada ao lado da área SAF tinha sido trabalhada com aração e gradagem, usando máquinas para corte total de cacau e eritrina que foi denominada de "área antropizada" (área ANT). Nesta área, o solo permaneceu limpo e exposto por aproximadamente 90 dias após a retirada das máquinas e, no momento da coleta, encontrava-se em estágio de regeneração com crescimento de plantas pioneiras e destaque para espécies de gramíneas e ciperáceas.

Na região Una, em uma área o cultivo de cacau é realizado com sombreamento, por meio do uso de espécies de coco formando um sistema agroflorestal cacau x coco (área S). A outra área, localizada a poucos metros da área cacau x coco, apresenta o sistema de cultivo completamente exposto ao sol, ou seja, há apenas cacau cultivado (área C). Ambas as áreas dessa região possuem o mesmo período de cultivo, em torno de 7 anos, e recebem calagem com carbonato de cálcio e magnésio e fertirrigação com uso de NPK e micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn).

As amostras foram coletadas em profundidades: 0 - 20 cm e 20 - 40 cm. Em cada área foi obtida uma amostra composta a partir de amostras simples de 10 pontos, que foram misturadas e armazenadas em sacos plásticos contendo aproximadamente 500 g de amostra composta de cada profundidade (duas áreas e duas profundidades, para cada região) e posteriormente quarteadas originando assim 4 amostras para cada profundidade. Para a coleta do solo utilizou-se um trado modelo holandês e, buscando a máxima homogeneidade das amostras coletadas, os pontos de coleta foram dispostos em zigue-zague de acordo com Chepote et al (2013). A Tabela 5 apresenta as características das amostras.

Tabela 5 – Caracterização das amostras

| Local | Classe de Solo | Amostras | Código | Sistema de Cultivo |
|--------------------------|----------------|-----------|-----------|--------------------------|
| CEPEC/CEPLAC (Ilhéus) | Nitossolo | SAF 0-20 | S1 – S12 | Cacau x <i>Erythrina</i> |
| | | SAF 20-40 | S13 – S24 | Cacau x <i>Erythrina</i> |
| | | ANT 0-20 | A1 – A12 | Sem Plantio |
| | | ANT 0-20 | A13 – A24 | Sem Plantio |
| Fazenda (Una) | Argissolo | S 0-20 | S1 – S12 | Cacau x Coco |
| | | S 20-40 | S13 – S24 | Cacau x Coco |
| | | C 0-20 | C1 – C12 | Cacau |
| | | C 20-40 | C13 – C14 | Cacau |

3.2 Amostras, reagentes e padrões

Todo o material de vidro usado nas análises foi imerso em HNO_3 a 10% v v⁻¹ durante pelo menos 24 h e lavado com água ultra-pura antes da utilização. Todas as soluções aquosas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, resistividade superior a 18,2 M Ω cm, (Milli-Q®, Millipore, Bedford, MA, EUA). O preparo das amostras de solos foi realizado usando HNO_3 (Synth, Diadema, SP, Brasil) purificado em aparelho de destilação sub-ebulição Distillacid™ BSB-939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha). As soluções de calibração analíticas foram preparadas a partir de soluções monoelementares contendo 1000 mg L⁻¹ de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb e 10.000 mg L⁻¹ de Ca, Fe, Mg, Mn e Na. As soluções analíticas para calibração utilizadas para determinação As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb continham de 0,1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na continham de 0,5 a 50 mg L⁻¹ de cada analito no mesmo meio de preparação de amostra (1% v v⁻¹ HNO_3). O solo de San Joaquin, SRM 2709, do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, MD, EUA) foi o material de referência certificado usado para avaliar as melhores condições para análise no ICP-MS e no ICP OES.

3.3 Instrumentação

A amostra foi moída em um moinho de almofariz modelo RM200 (Retsch, Haan, Alemanha) com a finalidade de reduzir e ajustar o tamanho de partícula das amostras de solo. A digestão das amostras foi realizada utilizando um forno de radiação micro-ondas (Speedwave four, Berghof). A determinação multi-elementar foi realizada usando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, Agilent 7800 Quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies, Tóquio, JHS, Japão) equipado com célula de colisão e um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, Varian 710-ES ICP OES (Mulgrave, Austrália). Em ICP-MS as medidas foram realizadas no modo de colisão utilizando gás hélio (White Martins-Praxair, Sertãozinho, SP, Brasil) e sem gás hélio. As condições de operação dos equipamentos são apresentadas nas Tabelas 6 e 7. Para manutenção do plasma foi utilizado Argônio 99,996% (White Martins-Praxair).

Tabela 6 – Parâmetros operacionais adotados para o ICP-MS Agilent 7800

| Parâmetros Instrumentais | Condições operacionais |
|---|------------------------|
| Potência aplicada de RF / W | 1550 |
| Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹ | 12 |
| Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹ | 1,8 |
| Vazão do gás de arraste / L min ⁻¹ | 1,02 |
| Taxa de fluxo de He na célula de gás / mL min ⁻¹ | 4,5 |
| Profundidade do amostrador / mm | 8 |
| Tempo de integração / s | 3,0 |
| Nebulizador | Concêntrico |
| Câmara de nebulização | Scott-double pass |
| Número de replicatas | 3 |

Tabela 7 – Parâmetros operacionais adotados para o ICP OES Varian 710-ES

| Parâmetros Instrumentais | Condições operacionais |
|--|-----------------------------|
| Potência aplicada de RF / W | 1400 |
| Vazão do gás do plasma / L min ⁻¹ | 15 |
| Vazão do gás auxiliar / L min ⁻¹ | 1,5 |
| Pressão de nebulização / kPa | 150 |
| Tempo de estabilização / s | 5,0 |
| Nebulizador | OneNeb [®] Agilent |
| Câmara de nebulização | single pass |
| Número de replicatas | 3 |

3.4 Preparo da amostra utilizando digestão assistida por radiação micro-ondas

Após o procedimento de coleta, as amostras foram secas em temperatura ambiente, posteriormente quarteadas, peneiradas com malha de 2 mm, e por fim, moídas.

Para a digestão da amostra, 200 mg foram pesados, em triplicata, em papel filtro e transferidas para vasos de digestão de Teflon-PFA. Em seguida, as amostras foram submetidas à digestão assistida por radiação micro-ondas utilizando-se 10,0 mL de ácido nítrico concentrado. A digestão foi baseada na metodologia recomendada pela legislação brasileira (CONAMA 2009), que por sua vez segue o protocolo estabelecido pelo órgão ambiental dos EUA, EPA 3051 A (US EPA 1995). Foi aplicado o seguinte programa de aquecimento para o micro-ondas: (1) 5 min para atingir 120, (2) 5 min a 120, (3) 5 min para

atingir 175 e (4) 10 min a 175° C. A temperatura foi controlada por um sensor de temperatura por infravermelhos. Subsequentemente, os digeridos foram avolumados até 50,0 mL com água destilada deionizada. Para cada digerido uma alíquota apropriada, removida do sobrenadante, foi diluída para que a concentração de ácido final fosse inferior a 1% v v⁻¹.

3.5 Procedimentos de análise e avaliação da exatidão

A fim de verificar a exatidão do procedimento especialmente para determinação dos elementos traço, o material de referência certificado solo San Joaquin (NIST SRM 2709) foi analisado e os analitos foram quantificados por ICP-MS. Os resultados foram expressos como porcentagem de recuperação em relação aos valores certificados. A exatidão do método também foi avaliada por meio de teste de adição e recuperação em diferentes níveis de concentração, 25,0 e 125,0 µg g⁻¹ (Nitossolo) e em 12,5 e 50 µg g⁻¹ (Argissolo), após digestão assistida por radiação micro-ondas. A análise do material de referência certificado foi realizada com o objetivo de avaliar as perdas ou contaminações do analito durante a digestão da amostra. Os testes de adição e recuperação foram realizados para avaliar as possíveis interferências espectrais que podem ocorrer nas determinações por ICP-MS, além de avaliar a eficiência do protocolo de digestão considerando as diferentes composições das matrizes das amostras (solo tipo Nitossolo e tipo Argissolo). A determinação dos macrossolúveis foi realizada por meio de protocolo, com condições padrões de análise do ICP OES. Por fim, para certificar a qualidade das análises, os brancos foram colocados antes das amostras de solo e depois de cada grupo de amostras.

O tratamento de dados foi realizado com aplicação de Redes Neurais Artificiais (RNAs), técnicas computacionais que realizam o processamento de informações através de modelos matemáticos que simulam o funcionamento de um conjunto de neurônios, sendo capaz de incorporar conhecimento através de exemplos e processar informações com capacidade de inferir relações não lineares complexas (BRAGA et al., 2000; HAYKIN, 1998).

Desse modo essa ferramenta computacional foi utilizada para obter melhor visualização dos dados e o estabelecimento de possíveis relações entre os teores dos elementos avaliados, classe de solo, sistemas de cultivo e profundidade do solo.

O software Matlab foi utilizado na implementação, treinamento e agrupamento dos dados da versão R2013a (64 bits), assim como uma caixa de ferramentas disponível em: www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/documentation/sum.html. A implementação dos códigos

foi elaborada a partir de algoritmos dos códigos sugeridos na literatura. Os dados utilizados para o treinamento da rede foram os resultados das análises em triplicata de 8 amostras de cada área (4 amostras em profundidades de 0 - 20 cm e 4 amostras em profundidades 20 - 40 cm). Assim, para cada área (SAF, ANT, S e C) foram obtidas 24 análises, totalizando 96 medidas considerando as duas regiões com a determinação de 12 elementos: As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni e Pb. O software STATISTICA® 12 (StatSoft, inc., Tulsa, Estados Unidos) também foi utilizado para calcular o coeficiente de correlação de Pearson do Fe com Cr e Ni.

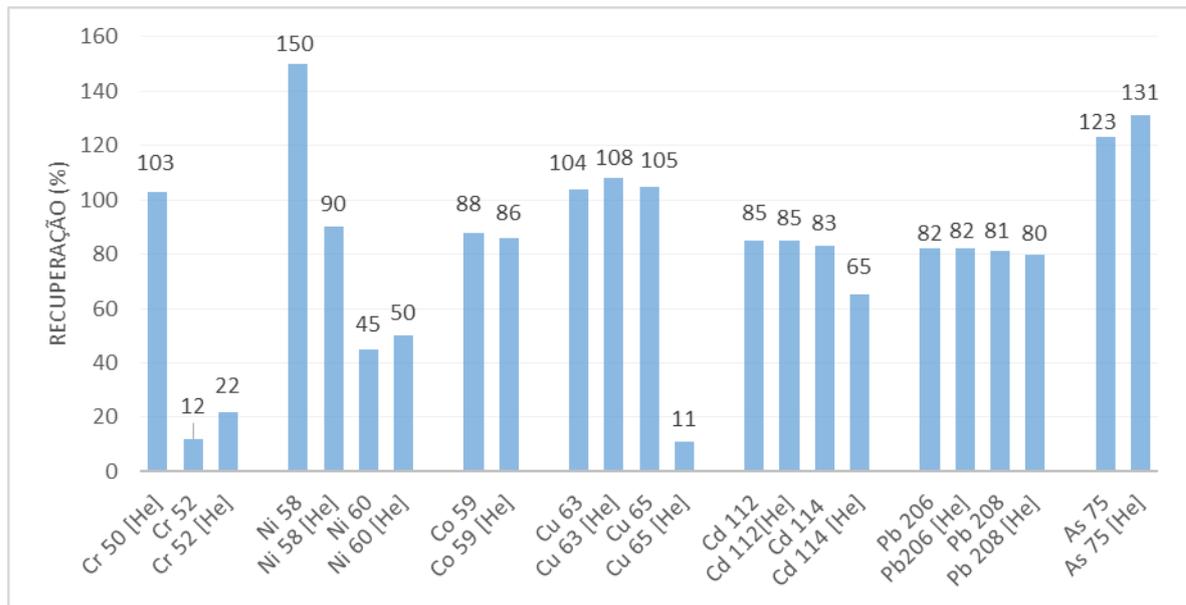
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Exatidão do procedimento analítico e avaliação de interferências poliatômicas para determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb

A determinação de contaminantes inorgânicos usando ICP-MS pode ser significativamente afetada por interferências espectrais originadas de componentes do plasma de argônio ou matriz da amostra. A ocorrência dessas interferências torna-se mais intensa quando a composição da amostra é mais complexa.

O Sistema Octapolar de Reação (ORS) foi utilizado com He em modo de colisão para correção de interferências espectrais utilizando o CRM San Joaquin Soil (NIST SRM 2709) para avaliação da exatidão. Os isótopos foram monitorados usando o modo de colisão He e modo sem gás He na mesma execução. Os resultados são expressos em termos de percentuais de recuperação em relação aos valores certificados (Figura 3). As concentrações obtidas para ^{75}As , ^{112}Cd , ^{59}Co , ^{63}Cu , e ^{206}Pb no modo sem gás He e para ^{50}Cr e ^{58}Ni no modo com He não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores certificados (teste t de student com 95 % de confiança).

Figura 3 – Recuperação de elementos traço considerando valores certificados para San Joaquin Soil (NIST SRM 2709)



Os resultados de As foram melhores em modo sem gás He, inferindo que não houve interferência espectral ao monitorar $^{75}\text{As}^+$. O procedimento USEPA 3051 A para preparação de amostras pode explicar a eficiência na determinação de $^{75}\text{As}^+$, uma vez que a ocorrência das espécies $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ não é observada. O contrário pode ser observado quando ácido clorídrico é usado na preparação de amostras. Tan e Horlick (1986) avaliaram os efeitos causados pelos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico sobre os sinais de fundo dos espectros de massa em ICP-MS e os melhores resultados foram obtidos usando somente ácido nítrico ou uma mistura composta de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para preparo da amostra, porque estes últimos reagentes não adicionaram nenhuma espécie ainda não presente no plasma.

Melhores recuperações para Cr e Ni foram obtidas quando o modo de colisão He foi utilizado. Apesar de sua baixa abundância natural, altas recuperações (751%) foram obtidas quando o isótopo $^{50}\text{Cr}^+$ foi determinado sem qualquer estratégia de correção de interferência. O monitoramento de $^{50}\text{Cr}^+$ pode ser afetado por interferências poliatômicas causadas por $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}$ e $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$. Do mesmo modo, as medidas de $^{58}\text{Ni}^+$ em modo sem gás He levaram a recuperações insatisfatórias quando comparadas ao modo de colisão, e isso pode ser explicado por interferências causadas por $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, que podem resultar em recuperações elevadas.

Melhores recuperações para Cu foram obtidas quando não foi utilizado o modo de gás He. Os resultados para Cd, Co e Pb também foram melhores no modo sem gás, demonstrando

que não houve interferências espectrais afetando as medidas de $^{112}\text{Cd}^+$, $^{59}\text{Co}^+$ e $^{206}\text{Pb}^+$ no meio de digestão.

4.2 Testes de adição e recuperação e aplicação do método EPA 3051 A para amostras de solo

Estabelecida as melhores condições para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb por ICP-MS, as amostras digeridas foram analisadas e os resultados dos solos amostrados são apresentados nas Tabelas 8 e 9. Para determinações por ICP-MS, foram necessárias diluições de 1:10 e 1:100 v v⁻¹ dependendo das concentrações dos analitos. A repetibilidade foi demonstrada por uma precisão menor que 20% RSD para todas as amostras.

Para o teste de adição e recuperação realizado, as recuperações obtidas para a maioria das amostras estavam de acordo com as concentrações adicionadas variando de 80 a 120% para todos os elementos, como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11. De acordo com as orientações do INMETRO (2017) sobre validação de métodos analíticos que segue os critérios sugeridos pela AOAC (2016), recuperações na faixa de 80 a 120% são consideradas de ótima exatidão para concentrações da ordem de ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Os resultados obtidos com os testes de adição e recuperação também indicam a boa exatidão do protocolo EPA 3051 A considerando a diferença das matrizes amostradas, uma vez que os solos analisados, Nitossolo e Argissolo, possuem características e composições bem diversas, especialmente pelos teores de matéria orgânica e de argila (SANTANA et al, 2002; SANTANA et al, 2016).

Tabela 8 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Nitossolo da região CEPEC

| | As | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|------------------|---|-----------------|------------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Amostras | Média \pm Desvio Padrão (n = 4) (mg k^{-1}) | | | | | | |
| SAF 0-20 | 0,74 \pm 0,04 | 0,37 \pm 0,04 | 56,81 \pm 1,13 | 581,69 \pm 50,85 | 24,21 \pm 0,52 | 171,59 \pm 3,62 | 1,92 \pm 0,37 |
| SAF 20-40 | 0,53 \pm 0,10 | 0,25 \pm 0,02 | 54,61 \pm 2,10 | 581,48 \pm 46,49 | 20,24 \pm 2,79 | 167,27 \pm 6,62 | 1,78 \pm 0,05 |
| ANT 0-20 | 0,31 \pm 0,03 | 0,31 \pm 0,04 | 71,74 \pm 7,79 | 793,93 \pm 19,63 | 30,61 \pm 0,65 | 182,37 \pm 4,16 | 2,51 \pm 0,42 |
| ANT 20-40 | 0,25 \pm 0,01 | 0,24 \pm 0,02 | 64,33 \pm 4,37 | 797,13 \pm 51,86 | 28,63 \pm 1,04 | 188,51 \pm 7,69 | 2,40 \pm 0,29 |

Tabela 9 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, n = 4) para amostras de solo Argissolo da região Una

| Amostras | As | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|----------------|---|--------|--------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | Média \pm Desvio Padrão (n = 4) (mg k^{-1}) | | | | | | |
| S 0-20 | 0,98 \pm 0,04 | <0,079 | <0,016 | 10,30 \pm 0,52 | 1,04 \pm 0,14 | 15,27 \pm 0,52 | 1,52 \pm 0,17 |
| S 20-40 | 0,87 \pm 0,07 | <0,079 | <0,016 | 13,05 \pm 0,14 | <0,021 | 19,65 \pm 0,57 | 1,61 \pm 0,17 |
| C 0-20 | 1,80 \pm 0,12 | <0,079 | <0,016 | 11,51 \pm 0,79 | 1,93 \pm 0,33 | 20,09 \pm 0,60 | 1,58 \pm 0,28 |
| C 20-40 | 1,78 \pm 0,25 | <0,079 | <0,016 | 14,39 \pm 0,54 | <0,021 | 25,79 \pm 0,69 | 1,21 \pm 0,23 |

Tabela 10 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de solo do tipo Nitossolo da região CEPEC (n = 3)

| Amostra | Adic. | Ni | % | Co | % | Cu | % | As | % | Cd | % | Pb | % | Cr | % |
|----------------|--|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|
| (área) | ($\mu\text{g g}^{-1}$) | ($\mu\text{g g}^{-1}$) | |
| SAF 0-20 . 1 | 0 | 174,2 | - | 57,5 | - | 24,9 | - | 0,7 | - | 0,4 | - | 1,4 | - | 619,1 | - |
| | 25 | 189,1 | 95 | 80,2 | 97 | 46,8 | 94 | 26,4 | 102 | 23,3 | 92 | 28,0 | 106 | 635,5 | 98 |
| | 125 | 277,9 | 93 | 159,5 | 87 | 128,9 | 86 | 114,0 | 91 | 108,1 | 86 | 112,0 | 89 | 693,8 | 93 |
| SAF 0-20 . 2 | 0 | 174,5 | - | 56,6 | - | 24,2 | - | 0,7 | - | 0,3 | - | 2,2 | - | 550,1 | - |
| | 25 | 198,9 | 99 | 82,8 | 101 | 49,0 | 100 | 27,0 | 105 | 24,3 | 96 | 30,1 | 111 | 610,4 | 106 |
| | 125 | 282,5 | 94 | 159,9 | 88 | 130,2 | 87 | 114,5 | 91 | 108,8 | 87 | 102,0 | 80 | 637,9 | 94 |
| SAF 0-20 . 3 | 0 | 166,7 | - | 57,8 | - | 24,2 | - | 0,8 | - | 0,4 | - | 2,1 | - | 630,5 | - |
| | 25 | 187,1 | 97 | 81,8 | 99 | 48,9 | 99 | 24,3 | 94 | 24,2 | 95 | 30,2 | 111 | 679,3 | 103 |
| | 125 | 285,5 | 98 | 170,4 | 93 | 139,5 | 93 | 122,7 | 97 | 117,2 | 93 | 111,3 | 87 | 729,9 | 96 |
| SAF 0-20 . 4 | 0 | 171,0 | - | 55,3 | - | 23,6 | - | 0,7 | - | 0,4 | - | 2,0 | - | 527,1 | - |
| | 25 | 191,0 | 97 | 78,1 | 97 | 46,5 | 95 | 23,5 | 91 | 22,9 | 90 | 26,5 | 98 | 586,1 | 106 |
| | 125 | 288,2 | 97 | 155,1 | 86 | 126,6 | 85 | 112,3 | 89 | 103,1 | 82 | 96,2 | 75 | 663,3 | 102 |
| SAF 20-40.1 | 0 | 176,3 | - | 57,3 | - | 24,2 | - | 0,66 | - | 0,3 | - | 1,8 | - | 557,5 | - |
| | 25 | 223,4 | 110 | 84,4 | 102 | 46,5 | 95 | 25,5 | 99 | 23,4 | 92 | 27,9 | 104 | 635,4 | 109 |
| | 125 | 320,8 | 106 | 150,6 | 83 | 118,2 | 79 | 105,6 | 84 | 99,7 | 79 | 94,1 | 74 | 644,5 | 94 |

Tabela 10 – Continuação

| Amostra | Adic. | Ni | % | Co | % | Cu | % | As | % | Cd | % | Pb | % | Cr | % |
|----------------|----------------------------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|
| (área) | (µg g⁻¹) | (µg g⁻¹) | |
| SAF 20-40.2 | 0 | 162,8 | - | 52,4 | - | 17,7 | - | 0,6 | - | 0,2 | - | 1,8 | - | 544,3 | - |
| | 25 | 192,4 | 102 | 80,4 | 104 | 44,3 | 104 | 27,3 | 107 | 23,8 | 94 | 39,9 | 149 | 626,6 | 110 |
| | 125 | 281,0 | 97 | 160,2 | 90 | 129,7 | 91 | 119,3 | 95 | 113,4 | 91 | 112,5 | 89 | 640,2 | 96 |
| SAF 20-40.3 | 0 | 168,2 | - | 55,1 | - | 19,0 | - | 0,5 | - | 0,3 | - | 1,8 | - | 575,9 | - |
| | 25 | 193,8 | 100 | 75,9 | 95 | 41,6 | 94 | 29,5 | 115 | 23,8 | 94 | 25,2 | 94 | 610,7 | 101 |
| | 125 | 280,8 | 95 | 162,5 | 90 | 130,2 | 90 | 118,5 | 94 | 112,8 | 90 | 106,1 | 84 | 686,0 | 98 |
| SAF 20-40.4 | 0 | 161,8 | - | 53,6 | - | 20,0 | - | 0,4 | - | 0,3 | - | 1,7 | - | 648,3 | - |
| | 25 | 192,1 | 103 | 76,3 | 97 | 41,4 | 92 | 27,7 | 109 | 21,7 | 86 | 22,5 | 84 | 734,5 | 109 |
| | 125 | 295,9 | 103 | 161,4 | 90 | 129,3 | 89 | 115,6 | 92 | 110,7 | 88 | 104,5 | 82 | 744,8 | 96 |
| ANT 0-20.1 | 0 | 188,2 | - | 69,4 | - | 31,3 | - | 0,3 | - | 0,3 | - | 2,7 | - | 795,9 | - |
| | 25 | 208,2 | 98 | 86,6 | 92 | 52,2 | 93 | 28,0 | 110 | 23,0 | 90 | 24,9 | 90 | 814,9 | 99 |
| | 125 | 292,1 | 93 | 159,6 | 82 | 128,8 | 82 | 109,6 | 87 | 102,9 | 82 | 95,5 | 75 | 878,8 | 95 |
| ANT 0-20.2 | 0 | 181,9 | - | 67,7 | - | 31,1 | - | 0,3 | - | 0,3 | - | 1,9 | - | 816,4 | - |
| | 25 | 221,4 | 102 | 91,7 | 99 | 53,6 | 96 | 28,2 | 111 | 23,1 | 91 | 23,8 | 88 | 897,4 | 106 |
| | 125 | 283,4 | 92 | 164,0 | 85 | 135,7 | 87 | 111,3 | 89 | 105,8 | 84 | 99,7 | 79 | 879,2 | 93 |

Tabela 10 – Continuação

| Amostra | Adic. | Ni | % | Co | % | Cu | % | As | % | Cd | % | Pb | % | Cr | % |
|----------------|----------------------------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|
| (área) | (µg g⁻¹) | (µg g⁻¹) | |
| ANT 0-20.3 | 0 | 181,1 | - | 66,6 | - | 29,9 | - | 0,3 | - | 0,3 | - | 2,5 | - | 794,9 | - |
| | 25 | 203,5 | 99 | 87,3 | 95 | 54,0 | 98 | 27,9 | 110 | 22,7 | 90 | 23,6 | 86 | 846,9 | 103 |
| | 125 | 289,7 | 95 | 170,2 | 89 | 136,6 | 89 | 115,3 | 92 | 110,2 | 88 | 102,8 | 81 | 873,2 | 95 |
| ANT 0-20.4 | 0 | 178,3 | - | 83,3 | - | 30,2 | - | 0,3 | - | 0,4 | - | 2,9 | - | 768,5 | - |
| | 25 | 201,0 | 99 | 84,5 | 78 | 50,1 | 91 | 23,2 | 91 | 22,2 | 88 | 23,2 | 83 | 876,4 | 110 |
| | 125 | 295,3 | 97 | 173,9 | 83 | 139,9 | 90 | 118,1 | 94 | 113,6 | 91 | 108,7 | 85 | 894,8 | 100 |
| ANT 20-40.1 | 0 | 184,8 | - | 63,8 | - | 28,9 | - | 0,2 | - | 0,3 | - | 2,0 | - | 817,2 | - |
| | 25 | 195,6 | 93 | 80,7 | 91 | 49,1 | 91 | 23,8 | 95 | 22,7 | 90 | 24,3 | 90 | 780,2 | 93 |
| | 125 | 290,4 | 93 | 170,4 | 90 | 137,6 | 89 | 116,4 | 93 | 112,4 | 90 | 105,5 | 83 | 975,5 | 93 |
| ANT 20-40.2 | 0 | 200,0 | - | 70,5 | - | 30,0 | - | 0,3 | - | 0,2 | - | 2,7 | - | 859,6 | - |
| | 25 | 210,9 | 94 | 82,5 | 86 | 62,5 | 114 | 23,9 | 95 | 22,9 | 91 | 22,7 | 82 | 772,1 | 87 |
| | 125 | 290,3 | 89 | 171,3 | 87 | 138,4 | 89 | 119,4 | 95 | 114,5 | 91 | 106,6 | 84 | 836,7 | 85 |
| ANT 20-40.3 | 0 | 185,6 | - | 62,8 | - | 28,1 | - | 0,2 | - | 0,2 | - | 2,4 | - | 769,1 | - |
| | 25 | 192,6 | 91 | 74,4 | 85 | 46,3 | 87 | 22,3 | 88 | 21,1 | 84 | 21,6 | 79 | 747,4 | 94 |
| | 125 | 289,8 | 93 | 155,7 | 83 | 129,1 | 84 | 110,1 | 88 | 102,9 | 82 | 94,8 | 75 | 842,7 | 94 |

Tabela 10 – Continuação

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-------|-----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|-----|
| ANT 20-40.4 | 0 | 183,7 | - | 60,2 | - | 27,6 | - | 0,2 | - | 0,2 | - | 2,5 | - | 742,6 | - |
| | 25 | 271,0 | 130 | 80,9 | 95 | 51,1 | 97 | 23,6 | 94 | 22,6 | 89 | 24,2 | 88 | 792,6 | 103 |
| | 125 | 298,2 | 96 | 163,7 | 88 | 135,1 | 88 | 115,2 | 92 | 110,1 | 88 | 105,3 | 83 | 822,4 | 95 |

Tabela 11 – Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de solo do tipo Argissolo da região Una (n = 3)

| Amostra | Adic. | Ni | % | Co | % | Cu | % | As | % | Cd | % | Pb | % | Cr | % |
|----------------------|--|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|
| (área) | ($\mu\text{g g}^{-1}$) | ($\mu\text{g g}^{-1}$) | |
| Cacau x Coco 0-20.1 | 0 | 15,55 | - | <0,016 | - | 1,04 | - | 1,05 | - | <0,079 | - | 1,67 | - | 11,06 | - |
| | 12,5 | 28,02 | 100 | 12,48 | 104 | 13,05 | 96 | 13,82 | 102 | 12,24 | 103 | 14,26 | 101 | 23,71 | 101 |
| | 50 | 63,94 | 98 | 49,48 | 100 | 49,81 | 97 | 49,99 | 98 | 48,96 | 99 | 50,24 | 97 | 60 | 98 |
| Cacau x Coco 0-20.2 | 0 | 14,49 | - | <0,016 | - | 1,21 | - | 0,95 | - | <0,079 | - | 1,66 | - | 9,95 | - |
| | 12,5 | 27,37 | 101 | 12,28 | 103 | 13,41 | 98 | 13,53 | 100 | 12,03 | 101 | 14,3 | 101 | 22,61 | 101 |
| | 50 | 62,74 | 97 | 48,33 | 98 | 50,71 | 99 | 49,12 | 96 | 48,18 | 97 | 49,79 | 96 | 58,61 | 98 |
| Cacau x Coco 0-20.3 | 0 | 15,54 | - | <0,016 | - | 0,86 | - | 0,97 | - | <0,079 | - | 1,30 | - | 10,24 | - |
| | 12,5 | 28,16 | 100 | 12,24 | 103 | 14,46 | 108 | 13,71 | 102 | 12,13 | 103 | 13,87 | 100 | 23,61 | 104 |
| | 50 | 63,61 | 97 | 47,94 | 97 | 49,71 | 98 | 48,83 | 96 | 47,9 | 97 | 49,21 | 96 | 59,02 | 98 |
| Cacau x Coco 0-20.4 | 0 | 15,48 | - | <0,016 | - | 1,04 | - | 0,96 | - | <0,079 | - | 1,46 | - | 9,96 | - |
| | 12,5 | 27,31 | 98 | 12 | 101 | 15,76 | 116 | 13,36 | 99 | 11,94 | 101 | 14,12 | 101 | 23,03 | 103 |
| | 50 | 62,96 | 96 | 48,69 | 99 | 50,26 | 98 | 49,54 | 97 | 48,76 | 99 | 49,9 | 96 | 59,67 | 100 |
| Cacau x Coco 20-40.1 | 0 | 19,5 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 0,79 | - | <0,079 | - | 1,38 | - | 12,94 | - |
| | 12,5 | 32,7 | 102 | 12,11 | 102 | 1,83 | 101 | 13,57 | 101 | 12,15 | 103 | 14,04 | 101 | 25,62 | 101 |
| | 50 | 68,36 | 98 | 48,43 | 98 | 47,86 | 97 | 49,18 | 97 | 48,91 | 99 | 49,9 | 97 | 72,52 | 115 |

Tabela 11 – Continuação

| Amostra (área) | Adic. ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Co ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | As ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| Cacau x Coco 20-40.2 | 0 | 20,37 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 0,87 | - | <0,079 | - | 1,51 | - | 13,06 | - |
| | 12,5 | 33,63 | 102 | 12,38 | 104 | 12,15 | 101 | 13,74 | 103 | 12,36 | 105 | 13,87 | 99 | 25,88 | 101 |
| | 50 | 70,31 | 100 | 48,42 | 98 | 47,87 | 97 | 49,22 | 97 | 48,63 | 99 | 48,82 | 95 | 62,62 | 99 |
| Cacau x Coco 20-40.3 | 0 | 19 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 0,97 | - | <0,079 | - | 1,59 | - | 12,95 | - |
| | 12,5 | 31,18 | 99 | 11,82 | 99 | 11,41 | 99 | 13,07 | 97 | 11,83 | 100 | 13,75 | 98 | 25,5 | 100 |
| | 50 | 69,9 | 101 | 50 | 101 | 49,5 | 101 | 50,99 | 100 | 50,41 | 102 | 51,47 | 100 | 61,98 | 98 |
| Cacau x Coco 20-40.4 | 0 | 19,7 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 0,85 | - | <0,079 | - | 1,77 | - | 13,25 | - |
| | 12,5 | 31,95 | 99 | 11,73 | 99 | 13,14 | 106 | 13,1 | 98 | 11,82 | 100 | 13,86 | 97 | 25,91 | 101 |
| | 50 | 67,85 | 97 | 47,99 | 97 | 47,47 | 95 | 48,89 | 96 | 48,73 | 99 | 48,41 | 94 | 61,49 | 97 |
| Cacau 0-20.1 | 0 | 19,41 | - | <0,016 | - | 1,51 | - | 1,65 | - | <0,079 | - | 1,58 | - | 10,76 | - |
| | 12,5 | 31,42 | 98 | 11,59 | 97 | 13,13 | 94 | 13,6 | 96 | 11,58 | 98 | 12,38 | 87 | 22,89 | 98 |
| | 50 | 68,2 | 98 | 47,75 | 97 | 49,31 | 96 | 49,61 | 96 | 48,43 | 98 | 48,46 | 93 | 59,13 | 97 |
| Cacau 0-20.2 | 0 | 20,59 | - | <0,016 | - | 2,28 | - | 1,91 | - | <0,079 | - | 1,67 | - | 12,01 | - |
| | 12,5 | 32,91 | 99 | 11,9 | 99 | 14,84 | 100 | 14,29 | 99 | 12,02 | 101 | 13,51 | 95 | 24,84 | 101 |
| | 50 | 70,26 | 99 | 48,53 | 98 | 49,96 | 95 | 50,44 | 97 | 49,24 | 100 | 49,74 | 96 | 61,05 | 98 |

Tabela 11 – Continuação

| Amostra (área) | Adic. ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Co ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | As ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % |
|---------------------------|--|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|
| Cacau 0-20.3 | 0 | 20,58 | - | <0,016 | - | 1,88 | - | 1,88 | - | <0,079 | - | 1,86 | - | 12,35 | - |
| | 12,5 | 32,75 | 99 | 11,67 | 97 | 13,68 | 95 | 13,89 | 97 | 11,76 | 99 | 14,27 | 99 | 24,38 | 98 |
| | 50 | 70,92 | 100 | 48,59 | 98 | 49,97 | 96 | 50,52 | 97 | 49,2 | 100 | 49,96 | 96 | 61,51 | 99 |
| Cacau 0-20.4 | 0 | 19,76 | - | <0,016 | - | 2,07 | - | 1,74 | - | <0,079 | - | 1,20 | - | 10,90 | - |
| | 12,5 | 31,49 | 98 | 11,28 | 94 | 12,58 | 86 | 13,45 | 94 | 11,43 | 97 | 12,35 | 90 | 22,67 | 97 |
| | 50 | 68,5 | 98 | 47,59 | 96 | 48,87 | 94 | 49,77 | 96 | 48,73 | 99 | 48,99 | 95 | 59,27 | 97 |
| Cacau 20-40.1 | 0 | 25,19 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 1,82 | - | <0,079 | - | 1,08 | - | 14,57 | - |
| | 12,5 | 37,61 | 100 | 11,41 | 96 | 11,52 | 96 | 13,63 | 95 | 11,63 | 98 | 12,91 | 95 | 25,75 | 95 |
| | 50 | 73,29 | 97 | 46,3 | 94 | 46,01 | 93 | 48,53 | 94 | 47,53 | 96 | 48,32 | 95 | 60,18 | 93 |
| Cacau 20-40.2 | 0 | 26,70 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 2,11 | - | <0,079 | - | 1,47 | - | 15,05 | - |
| | 12,5 | 38,88 | 99 | 11,33 | 94 | 11,4 | 94 | 14,02 | 96 | 11,38 | 96 | 13,49 | 96 | 27,05 | 98 |
| | 50 | 73,19 | 95 | 45,82 | 93 | 45,72 | 92 | 48,84 | 94 | 47,01 | 95 | 48,58 | 94 | 61,06 | 94 |
| Cacau 20-40.3 | 0 | 26,70 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 1,54 | - | <0,079 | - | 1,33 | - | 14,00 | - |
| | 12,5 | 36,27 | 96 | 10,72 | 90 | 12,23 | 93 | 12,76 | 91 | 11,08 | 94 | 12,58 | 91 | 26,59 | 100 |
| | 50 | 71,56 | 94 | 45,11 | 91 | 46,3 | 91 | 47,53 | 92 | 46,7 | 95 | 47,35 | 92 | 60,35 | 94 |

Tabela 11 – Continuação

| Amostra (área) | Adic. ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Co ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | As ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % | Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) | % |
|---------------------------|--|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|---|----------|
| Cacau 20-40.4 | 0 | 25,94 | - | <0,016 | - | <0,021 | - | 1,65 | - | <0,079 | - | 0,98 | - | 13,94 | - |
| | 12,5 | 38,21 | 99 | 11,34 | 95 | 11,74 | 97 | 13,76 | 97 | 11,63 | 98 | 12,69 | 94 | 26,19 | 99 |
| | 50 | 72,86 | 96 | 45,42 | 92 | 45,34 | 91 | 48,24 | 93 | 46,77 | 95 | 47,49 | 93 | 60,33 | 94 |

4.3 Redes neurais e relações com as condições das áreas avaliadas

O algoritmo de Kohonen, desenvolvido por Teuvo Kohonen em 1982, é considerado relativamente simples e capaz de organizar dimensionalmente dados complexos em clusters, de acordo com suas relações (BADRAN et al., 2005). A vantagem deste algoritmo, considerado como um mapa auto-organizado (SOM), é a capacidade de reduzir o tamanho de um grupo de dados, mantendo a representação real em relação às propriedades relevantes dos vetores de entrada, resultando em um conjunto de características do espaço (MANCINI et al., 2007).

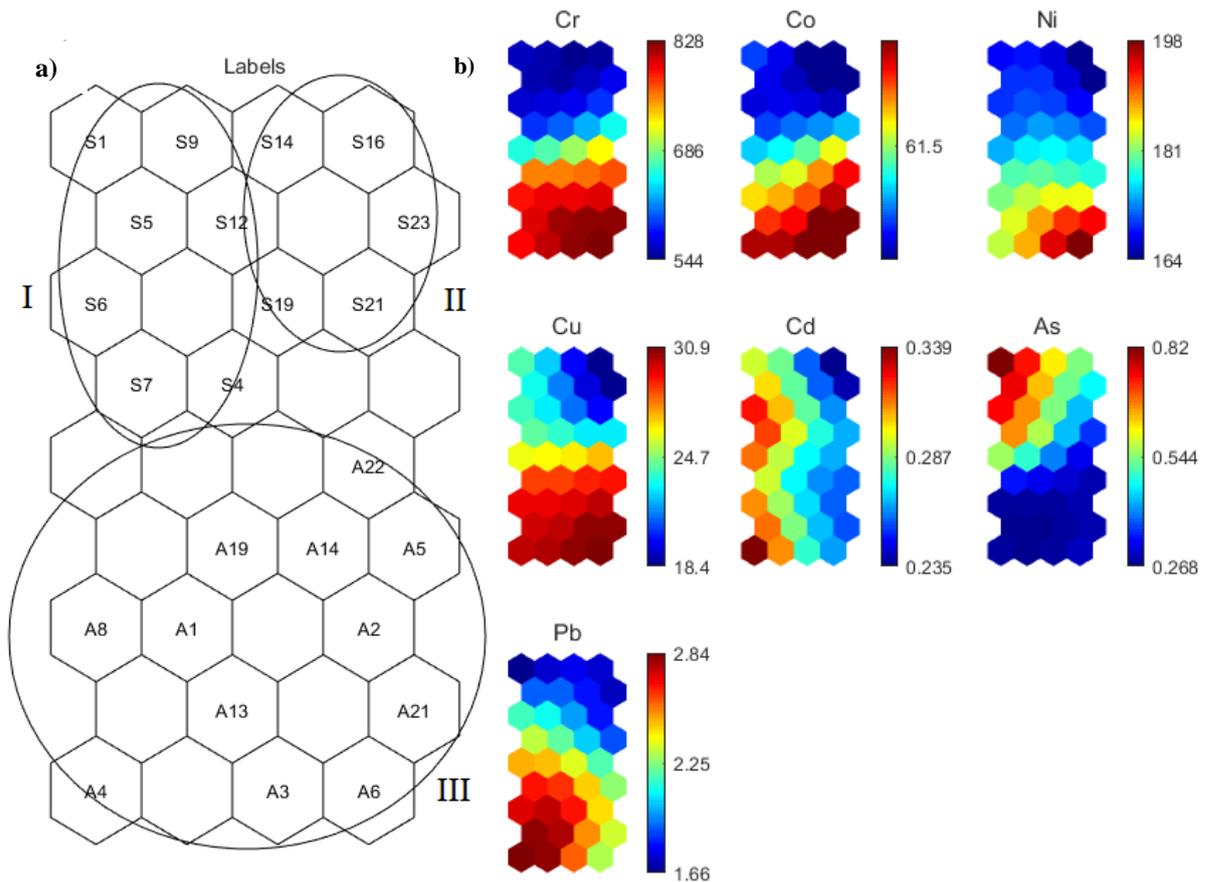
O mapa de Kohonen SOM é um caso particular de aprendizado não supervisionado chamado aprendizado competitivo. O objetivo central é ter as unidades de saída competindo entre si para serem ativadas, dado um padrão de entrada. Assim, apenas um neurônio de saída está ativo por vez. Uma vez obtido o mapeamento através da rede de Kohonen, visualizamos os clusters eventualmente formados pelos neurônios após o processo de auto-organização. A tarefa de interpretar os resultados é a mais difícil, devido às variadas formas de análise disponíveis (COSTA; NETTO, 2003).

Mapas auto-organizáveis de Kohonen foram aplicados aos dados experimentais apresentados nas Tabelas 10 e 11 (amostras sem adição dos analitos). Os resultados processados foram gerados a partir de três análises de cada amostra obtidas a partir do agrupamento das amostras coletadas nas diferentes áreas e profundidades, totalizando na região CEPEC 24 medidas da área SAF (S1 - S24) e 24 medições da área ANT (A1 - A24), e na região UNA 24 medições na área S (S1 - S24) e 24 medidas na área C (C1 - C24).

4.3.1 Região CEPEC – Nitossolo: áreas SAF e ANT

O processamento de dados usando rede neural mostra informações relevantes e tendências que podem não ser óbvias por inspeção direta dos resultados obtidos. Na Figura 4a, é possível observar os dados de entrada com a formação de três grupos distintos. O mapa de dimensões [9x4] mostrado na Figura 4b apresenta as correlações entre os vários atributos de entrada codificados pelos escores dos valores que relacionam as cores aos valores de cada variável do vetor de pesos.

Figura 4 – (a) BMU (Unidade de Melhor Correspondência) ou neurônio vencedor, classificado de acordo com o melhor ponto de partida. (I) SAF 0-20 cm de profundidade (S1-S12), (II) SAF 20-40 cm de profundidade (S13-S24), (III) ANT. (b) Mapa neural mostrando as concentrações das variáveis em estudo



Na Figura 4a, três grupos são observados. Deve-se enfatizar a capacidade da rede em reduzir a dimensionalidade devido à eliminação de informações redundantes e correlação com a matriz de distância. Analisando os resultados, pode-se observar que os grupos I e II estão relacionados à área SAF, enquanto o III está relacionado à área ANT. As altas concentrações de Cr, Co, Cu, Ni e Pb na área III foram determinantes para a formação deste grupo, resultado que pode ser atribuído à antropização da área e conseqüentes alterações nas características físicas e químicas originais do solo. Este fato também pode estar associado à dinâmica desses metais no solo e ao tipo de manejo adotado.

A dinâmica de metais no solo depende da matéria orgânica presente e de fatores como pH, potencial redox, capacidade de troca de cátions, textura, competição entre metais, temperatura do solo e atividade microbiana. Entre eles, o pH é o mais influente na distribuição química, mobilidade e disponibilidade de metais traço no solo, uma vez que um aumento no

pH favorece a formação de complexos organometálicos e carbonatos, hidróxidos e fosfatos insolúveis com metais (ALLOWAY, 1995; CARVALHO; EMILIA, 2001; KABATA-PENDIAS; ADRIANO, 1995; MARTINS et al., 2011). Assim, é possível inferir que características distintas do solo das áreas SAF e ANT resultam em diferentes taxas de mobilidade de metais e As, como observado neste trabalho.

Nas duas áreas avaliadas foram encontrados altos teores de Cr e Ni acima do limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 420/2009, 150 e 70 mg kg⁻¹ respectivamente. Considerando que o cultivo do cacau na área já havia ocorrido há mais de 20 anos e que a adubação com misturas de fertilizantes à base de N, P e K era frequente, é possível inferir que o acúmulo desses metais pode ter ocorrido devido ao uso de fertilizantes fosfatados aplicados em áreas onde o solo foi coletado. Os fertilizantes fosfatados vêm de rochas fosfáticas que contêm naturalmente metais, e o conteúdo dos metais contaminantes depende da composição química da rocha de origem e do processo de fabricação. Assim, esses produtos constituem fontes potenciais de contaminantes inorgânicos (ABDEL-HALEEM et al., 2001; CARNELO et al., 1997). Campos et al. (2005) determinaram Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fosfatos de rochas nacionais e importadas. Entre os 8 fosfatos estudados, 2 apresentaram maiores concentrações de Cr, Cu, Ni e Zn quando comparados a outros estudos que avaliaram os teores médios de metais em fosfatos. Como mostrado por Kabata-Pendias e Pendias (2001) para fertilizantes fosfatados e também por Carnelo et al. (1997), que dentre os fosfatos avaliados incluem-se dois fabricados no Brasil.

Deve-se observar que as amostras do grupo I foram coletadas na profundidade de 0-20 cm (C1-C12) e o grupo II na profundidade de 20-40 cm (C13-C24), ambos na área da SAF. Pode-se inferir a partir dos resultados que a diferenciação entre os grupos se deve aos maiores níveis de As e Cd observados na profundidade (0-20 cm). Na área antrópica, não foi observada diferenciação de grupos em relação à profundidade, o que pode ser justificado pela rotação mecânica do solo com arado, o que de certa forma promoveu a homogeneização das camadas influenciando os teores dos elementos avaliados.

4.3.2 Região Una – Argissolo: áreas S e C

Assim como nos dados apresentados anteriormente para a região do CEPEC, o mesmo tratamento foi utilizado para análise dos dados da região de Una (Tabela 11). Na Figura 5 é possível observar os dados de entrada com a formação de 4 grupos distintos. O mapa de dimensões [9x4] mostrado na Figura 6 mostra as correlações entre os vários atributos de

entrada codificados pelos escores dos valores que relacionam as cores aos valores de cada variável do vetor de pesos.

Figura 5 – BMU (Unidade de Melhor Correspondência) ou neurônio vencedor, classificado de acordo com o melhor ponto de partida. (I) S 0-20 cm de profundidade (S1-S12), (II) S 20-40 cm de profundidade (S13-S24), (III) C 0-20 cm de profundidade (C1-C12) e (IV) C 20-40 cm de profundidade (C13-C24)

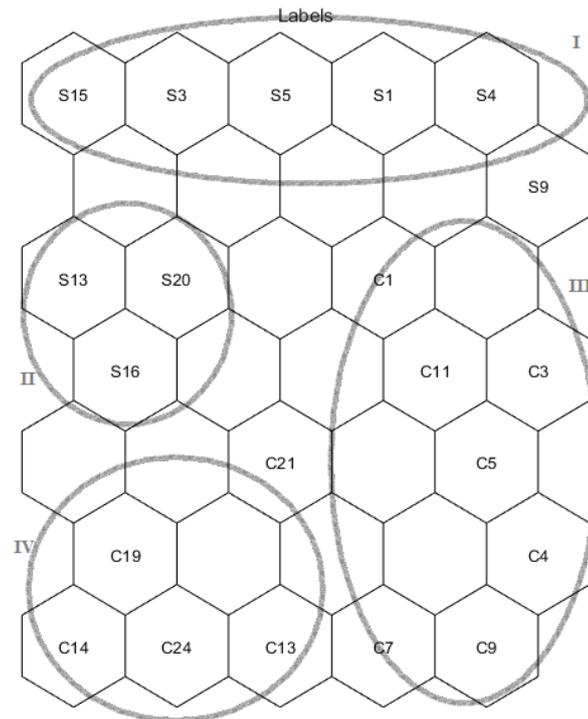
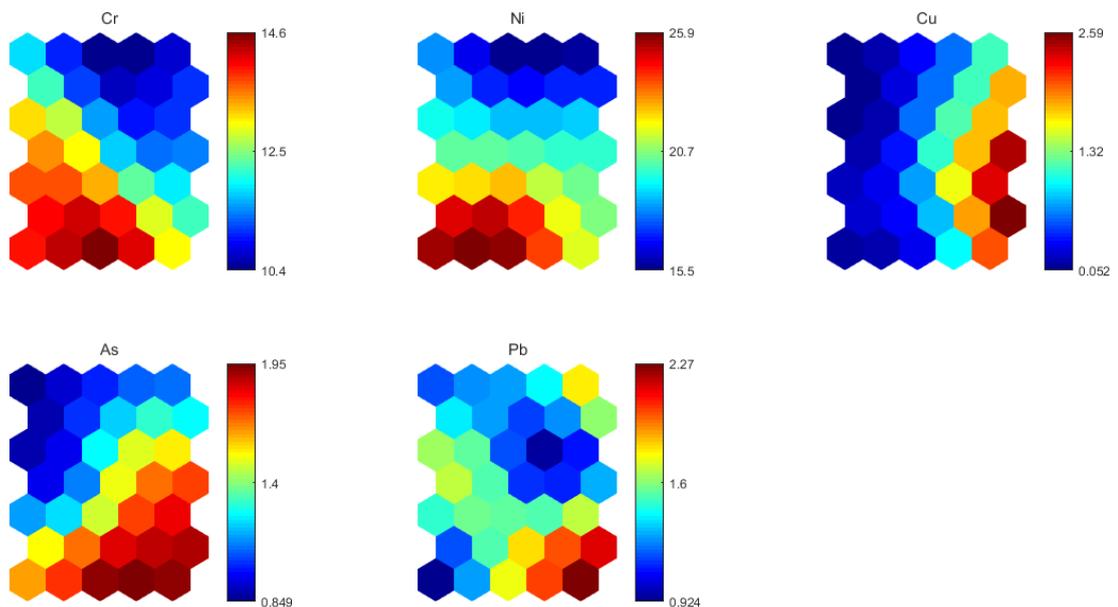


Figura 6 – Mapa neural mostrando as concentrações das variáveis em estudo



Na Figura 5, quatro grupos são observados. Analisando os resultados, pode-se notar que os grupos I e II estão relacionados à área S, enquanto os grupos III e IV estão relacionados à área C. Observa-se nessa região influência para a formação dos grupos tanto da profundidade como do tipo de manejo empregado no cultivo de cacau.

Maiores concentrações de As, Cr, Ni, Cu e Pb são observadas nos grupos III e IV, correspondentes à área C, caracterizada pelo cultivo de cacau completamente exposto ao sol. Tal fato pode ser atribuído às alterações nas características físicas e químicas originais do solo, decorrentes de maior erosão sofrida por essa área em virtude da maior exposição desse solo quando comparado ao solo da área de cultivo de cacau com sombreamento, o que resulta em diferentes taxas de mobilidade e disponibilidade de metais e As, uma vez que os atributos do solo, como temperatura, pH e atividade microbiana, que afetam a disponibilidade e mobilidade dos elementos, são alterados com o intemperismo.

Os elementos Co e Cd apresentaram teores abaixo do limite de quantificação. Todos os elementos quantificados apresentaram teores abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação CONAMA nº 420/2009 (Tabela 2). A presença desses elementos pode ser associada tanto à fertirrigação utilizada na área amostrada com fertilizantes (NPK) à base de rochas fosfatadas, que como mencionado anteriormente constituem-se em potencial fonte de contaminação por esses elementos tóxicos, como também à composição original do solo da região. Argissolos são originados de rochas ígneas ou magmáticas. De acordo com Tiller (1989) apud Fadigas (2010), solos originários de rochas ígneas apresentam teores naturais de contaminantes inorgânicos superiores aos encontrados em outras rochas.

Essa relação entre composição original do solo e presença de elementos tóxicos também pode explicar maiores quantidades de Cr e Ni encontradas em profundidade 20-40 na área C. Estudos tem mostrado que os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn são considerados excelentes amenizantes e barreiras geoquímicas para metais em solos minerais (BECQUER et al., 2006; COVELO; VEGA; ANDRADE, 2007). Análises geoquímicas realizadas em solos da Inglaterra e país de Gales por Zhao et al. (2007) revelaram forte associação entre Co, Cr e Ni com Al e Fe. As concentrações determinadas para Cr e Ni obtiveram correlações positivas, ($r= 0,74$ e $0,92$ respectivamente) com Fe, o que permite inferir que a distribuição daqueles metais resultam de associações com esse elemento, o qual possui importante função na adsorção de metais no solo.

Quanto à presença majoritária de Cu, As e Pb observada para a profundidade 0-20, pode-se relacioná-la ao potencial contaminante por elementos tóxicos do uso de insumos agrícolas, fertilizantes ou produtos utilizados para fins de correção ou nutrição do solo. A

permanência desses elementos em profundidade 0-20 pode ser explicada pelo fato de terem forte associação pelo carbono orgânico presente no horizonte superficial. Grupos funcionais presentes nos ácidos que compõem a matéria orgânica, principalmente unidades funcionais carboxílicas e fenólicas, têm tendência em formarem estruturas carregadas positivamente, favorecendo a complexação de metais. O cobre, por exemplo, dentre os metais de transição divalentes, é o que apresenta maior afinidade pelos ligantes orgânicos do solo (McBRIDE, 1994). Dependendo das condições de pH do solo a matéria orgânica pode favorecer a solubilidade ou imobilização dos metais (DENAIX; SEMLALI; DOUAY, 2001).

4.4 Comparação dos perfis dos solos Argissolo (Una) e Nitossolo (CEPEC - Ilhéus)

Os resultados obtidos na determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na são apresentados nas tabelas 12 e 13. Uma vez que as informações obtidas nessa etapa do trabalho foram usadas apenas como estudos complementares e um protocolo de análise foi utilizado, a checagem da exatidão do ICP OES foi realizada por análise de material certificado.

Tabela 12 – Determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na (g kg^{-1} , média \pm desvio padrão, $n = 4$) para amostras de solo Nitossolo da região CEPEC

| Amostras | Ca | Fe | Mg | Mn | Na |
|-----------|---|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | Média \pm Desvio Padrão ($n = 4$) (g kg^{-1}) | | | | |
| SAF 0-20 | 4,96 \pm 0,20 | 126,22 \pm 9,76 | 0,10 \pm 0,02 | 7,92 \pm 0,43 | 5,94 \pm 1,51 |
| SAF 20-40 | 6,27 \pm 1,73 | 181,46 \pm 19,73 | 0,13 \pm 0,02 | 11,05 \pm 0,93 | 9,73 \pm 0,98 |
| ANT 0-20 | 7,96 \pm 0,66 | 178,61 \pm 9,21 | 0,13 \pm 0,01 | 12,01 \pm 0,54 | 4,53 \pm 0,56 |
| ANT 20-40 | 7,78 \pm 0,71 | 167,02 \pm 14,25 | 0,13 \pm 0,01 | 11,27 \pm 0,36 | 7,78 \pm 1,03 |

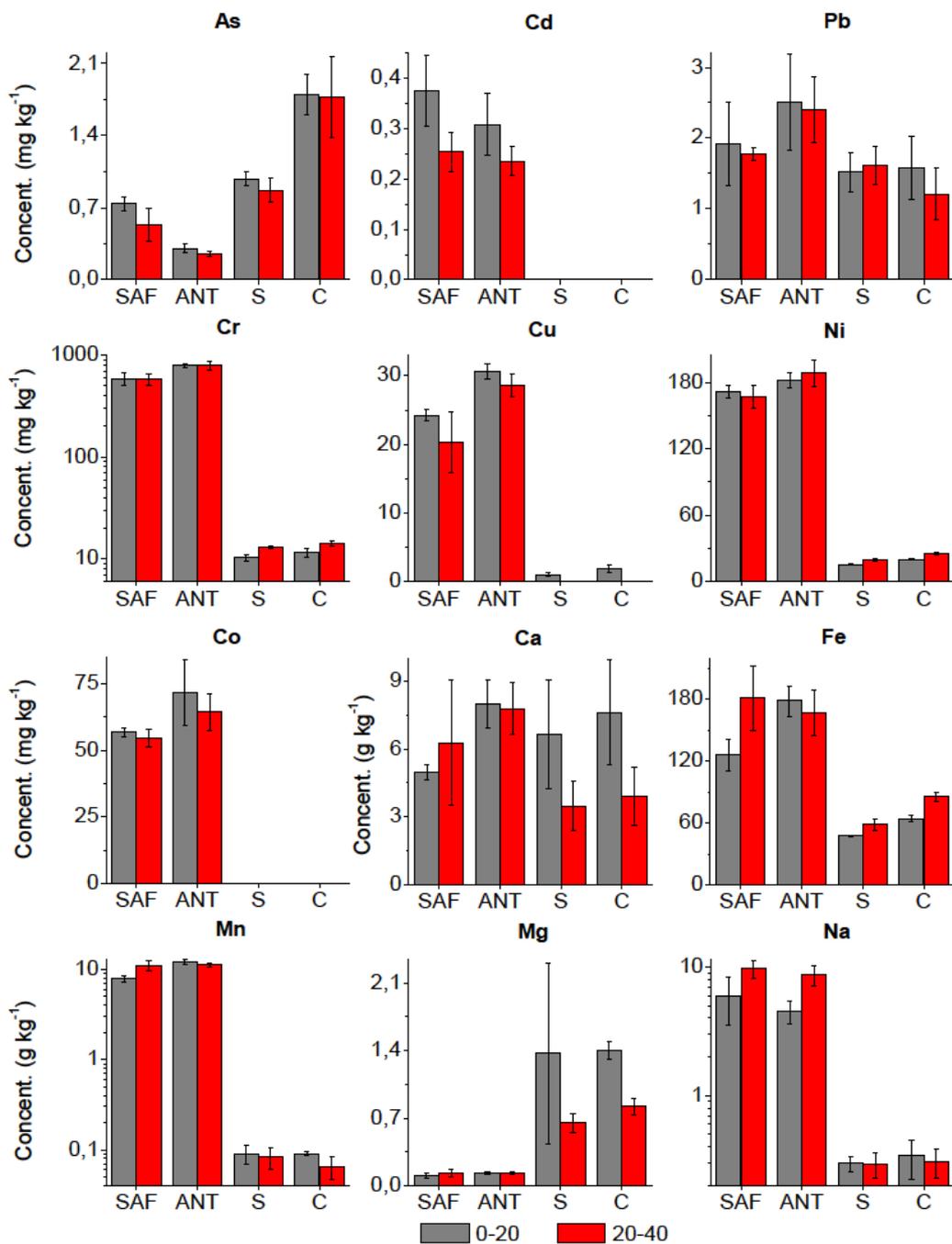
Tabela 13 – Determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Na (g kg^{-1} , média \pm desvio padrão, $n = 4$) para amostras de solo Argissolo da região Una

| Amostras | Ca | Fe | Mg | Mn | Na |
|----------|---|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | Média \pm Desvio Padrão ($n = 4$) (g kg^{-1}) | | | | |
| S 0-20 | 6,64 \pm 1,50 | 47,51 \pm 0,51 | 1,37 \pm 0,59 | 0,089 \pm 0,013 | 0,30 \pm 0,03 |
| S 20-40 | 3,48 \pm 0,70 | 58,39 \pm 3,32 | 0,65 \pm 0,07 | 0,084 \pm 0,015 | 0,30 \pm 0,04 |
| C 0-20 | 7,61 \pm 1,47 | 64,05 \pm 1,97 | 1,40 \pm 0,06 | 0,091 \pm 0,002 | 0,34 \pm 0,07 |
| C 20-40 | 3,90 \pm 0,82 | 85,84 \pm 2,72 | 0,82 \pm 0,05 | 0,065 \pm 0,012 | 0,31 \pm 0,05 |

Diante da impossibilidade de utilizar ferramentas quimiométricas para realizar a comparação entre os perfis dos solos analisados, uma vez que não se verificou tendência na

formação de grupos com os dados das duas amostras tratados com Rede Neural, para fins de ilustrar as diferentes composições de macroelementos e microelementos das duas classes de solos, os teores dos elementos analisados por classe, tipo de cultivo e profundidade são apresentadas em gráficos na Figura 7.

Figura 7 – Teores de As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni e Pb analisados nas amostras de solos Argissolo e Nitossolo



Os valores obtidos variaram da seguinte forma para as amostras analisadas, em mg kg⁻¹, de 0,25 a 1,80 de As, 0,24 a 0,37 de Cd, 54,61 a 71,74 de Co, 10,30 a 797,13 de Cr, 1,04 a

30,61 de Cu, 15,27 a 188,51 de Ni, 1,21 a 2,51 de Pb, e em g kg^{-1} , de 4,96 a 156,21 de Ca, 4,13 a 181,46 de Fe, 0,10 a 0,24 de Mg, 0,2 a 12,01 de Mn e 0,29 a 9,73 de Na.

Considerando os elementos traço, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb apresentaram maiores concentrações nas amostras de Nitossolo, exceto para As, que apresentou teor máximo ($1,80 \text{ mg k}^{-1}$) duas vezes maior no Argissolo que no Nitossolo ($0,97 \text{ mg k}^{-1}$). Convém ressaltar que, para Co e Pb não se obtiveram valores para amostras analisadas de Argissolo, pois o teor do elemento a ser analisado estava abaixo do limite de quantificação.

Quanto aos macro e micronutrientes, Fe, Mn e Na, maiores concentrações foram obtidas nas amostras de Nitossolo, exceto para o Ca e Mg. Para Fe, Mn e Na a diferença de teores entre os solos foi bem significativa (Figura 7). Para Ca e Mg, percebe-se uma elevação da concentração na superfície (profundidade 0-20) do Argissolo, que pode ser atribuída à aplicação de calcário na região para correção da acidez do solo necessária à implantação do cultivo de cacaueiros.

De acordo com Santana et al (2016) o Nitossolo é um solo rico em nutrientes e com condições físicas e químicas favoráveis à implantação da agricultura sem a necessidade de maiores intervenções, como o incremento intenso de insumos. Ao contrário, o Argissolo é considerado um solo de baixa fertilidade, apresentando baixas concentrações de nutrientes, característica que pode estar relacionada à sua estrutura e composição que não favorecem à retenção dos elementos e tem por consequência a lixiviação destes e baixa disponibilidade para as plantas, características esperadas para solos com atividade de argila baixa e saturação por bases <50% (SANTANA et al 2002; SANTOS 2006), associado a possibilidade da taxa de exportação de nutrientes pelas culturas ser superior à reposição de nutrientes via adubação (BELLI FILHO; COMIN; LOVATO, 2014).

A comparação entre as duas classes de solos analisadas corrobora com as informações sobre o potencial agrícola dessas duas classes de solo, sendo o Nitossolo o de composição química mais favorável à agricultura. No entanto, estes dados, não são suficientes para avaliar a capacidade de produção do solo, um sistema complexo no qual todos os seus componentes e atributos se relacionam e contribuem para a sua caracterização e potencialidades, uma vez que é observado intenso crescimento e desenvolvimento de cacaueiros cultivados em solo Argissolo da área estudada no município de Una. Os aspectos físicos do solo e sua relação com os outros atributos do solo, como afirma Ferreira (1993) apud Rigatto, Dedecek e Mattos (2005), são extremamente importantes para o desenvolvimento das plantas. Há uma interação entre os constituintes do solo e os fluidos, água e ar, da qual depende sua movimentação, em função do tipo de solo e das condições de manejo empregada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando a determinação dos analitos e resultados avaliados, pode-se notar que os processos de antropização sofridos pelos solos causaram a elevação dos níveis de metais que podem até apresentar potencial tóxico. A determinação precisa e exata de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em níveis traço em amostras de solo enriquecido e otimização das condições de operação da célula de colisão (com e sem gás He) foram realizadas com sucesso, como demonstrado pela análise de CRM (San Joaquin Soil) e pelos testes de adição e recuperação. Os resultados dos testes de adição e recuperação também indicam a boa exatidão do protocolo EPA 3051 A considerando a diferença das matrizes amostradas. É possível concluir também que o método instrumental analítico usando ICP-MS foi adequado em termos de precisão e sensibilidade. Além disso, correlações puderam ser estabelecidas entre as concentrações dos elementos e o tipo de solo, sistema de manejo empregado no cultivo de cacau e profundidade do solo. Os dados obtidos nas análises dos macroelementos reafirmam o que já se conhece do ponto de vista desses elementos em solos utilizados no cultivo de cacau da região Sul da Bahia, ou seja, a classe Nitossolo apresenta maiores concentrações desses elementos em comparação aos solos da classe Argissolo. De fato, embora os dados aqui apresentados sejam de grande relevância para a análise do solo da região estudada e pioneiros em relação à avaliação de elementos traço principalmente aqueles com potencial toxicológico, eles não são suficientes para afirmar características detalhadas sobre os solos das regiões amostradas. Portanto, estudos adicionais são necessários para permitir uma avaliação mais ampla da qualidade do solo do cultivo de cacau na região sul da Bahia.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALEEM, A; SROOR, A; EL-BAHI, S; ZOHNY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 55, p. 569-573, 2001.
- AKKAJIT, P.; TONGCUMPOU, C. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. **Geoderma**, v. 156, n. 3–4, p. 126–132, 2010.
- ALLOWAY, B. Soil processes and the behavior of metals. In: Alloway B. J. (ed). **Heavy Metals in Soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995, p. 11-37.
- AMARAL, C. D. B. et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS. **Anal. Methods**, v.7, p. 1215, 2015a.
- AMARAL, C. D. B. et al. Determination of carbon in digested samples and amino acids by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 29, 2015b.
- ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução – RDC nº 42. 2013, **Ministério da Saúde**, DOU nº 168, p. 33 e 34.
- AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC, International, 2016.
- ARAÚJO, et al. Qualidade do solo: conceitos, indicadores e avaliação. Revista **Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, v.5, p. 187-206, 2012.
- ARMIENTA, M. A. et al. Arsenic and metals mobility in soils impacted by tailings at Zimapán, México. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 4, p. 1267–1278, 2016.
- BADRAN, F.; YACOUB, M.; THIRIA, S. Self-organizing maps and unsupervised classification. In: **Neural Networks**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. p. 379-442.
- BECKER, J. S. **Inorganic mass spectrometry: Principles and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- BECQUER, T. et al. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 200–213, 2006.
- BELLI FILHO, P.; COMIN, J. J.; LOVATO, P. E. **Manejo para qualidade do solo**. Centro Tecnológico, departamento de Engenharia Sanitária e ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: [s. n.], 2014. 55 p.
- BOARETTO, A. E.; LAVRES JR, J.; ABREU-JÚNIOR, C. H. Os desafios da nutrição mineral de plantas. In: PRADO, R. M; WADT, P. G. S. Nutrição e adubação de espécies florestais e palmeiras. Jaboticabal: FCAV/CAPEL, p. 27-53, 2014.
- BRAGA, A. D. P.; CARVALHO, A.; LUDERMIR, T.B. **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações**. Livros Técnicos e Científicos, 2000.

- CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 229–248, 2000.
- CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, p. 361-367, 2005.
- CARNELO, L. G. L.; DE MIGUEZ, S.R.; MARBÁN, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 204, p. 245-250, 1997.
- CARRERO, J. A. et al. Classification of archaeological pieces into their respective stratum by a chemometric model based on the soil concentration of 25 selected elements. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 4, p. 279–286, 2010.
- CARVALHO, O. F.; EMILIA, M. M. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 807-812, 2001.
- CHANDRASEKARAN, K.; MAMATHA, P. R.; KARUNASAGAR, D. Development of a Method for the Microwave-assisted Digestion of Soils Using Dilute Acids and the Simultaneous Determination of 18 Trace Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 36, n. 5, p. 202-209, 2015.
- CHEPOTE, R. E. et al. **Recomendações de corretivos e fertilizantes na cultura do cacauero no sul da Bahia**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ilhéus, CEPLAC, Boletim Técnico, nº 203, 2013, 44p.
- COELHO, T. O. A. **A indicação geográfica do cacau cabruca do sul da Bahia**, 2014. Disponível em: <<http://www.conteudojuridico.com.br/artigo,a-indicacao-geografica-do-cacau-cabruca-do-sul-da-bahia,48866.html>>. Acesso em: 28 set. 2018.
- COMIN, J. J.; LOVATO, P. E. **Manejo para Qualidade do Solo**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014, 55 p.
- CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, **Ministério do Meio Ambiente**, Brazil, DOU nº 249, 2009.
- COSTA, J. A. F.; NETTO, M. L. A. Segmentação do SOM baseada em particionamento de grafos. **Anais do VI Congresso Brasileiro de Redes Neurais**, p. 451-456, 2003.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 308–315, 2007.
- DEMIR, G. et al. Heavy metal concentrations of selected public parks of Istanbul City. In: MATEC Web of Conferences. **EDP Sciences**, v. 64, 2016.
- DENAIX, L.; SEMLALI, R. M.; DOUAY, F. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 29-38, 2001.
- DONATI, G. L. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 5, 2013.

- DORAN, J.W. Soil quality and sustainability. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Anais**. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. CD-ROM.
- DOS SANTOS-ARAÚJO, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Concentrations of potentially toxic elements in soils and vegetables from the macroregion of São Paulo, Brazil: availability for plant uptake. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, n. 2, p. 92, 2016.
- EDGELL, K. USEPA Method Study 37 SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. **US Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory**, 1989.
- FADIGAS, F. S. et al. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agricola**, v. 67, p.53-59, 2010.
- FERNÁNDEZ, S. D. Triple Quad ICPMS (ICPQQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics. **American Chemical Society**, v. 84, p. 5851, 2012.
- FIEB (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DA BAHIA). **Cacau do Sul da Bahia ganha Selo de Indicação Geográfica**. 2018. Disponível em: <<http://www.fieb.org.br/Noticia/5785/Cacau-do-Sul-da-Bahia-ganha-Selo-de-Indicacao-Geografica.aspx>>. Acesso em: 25 set. 2018.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA, v. 4, 1999. p. 118.
- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.
- HAYKIN, S. **Neural Networks: A Comprehensive Foundation**. New York: Prentice Hall PTR, 2. ed., 1998, 823 p.
- HU, Yuanan et al. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 6150-6159, 2013.
- ICCO (INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION). **The world cocoa economy**. London: ICCO, 2012. p. 43.
- INMETRO. **Orientação sobre validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Revisão 06-NOV, 2017.
- JANTZI, S. C.; ALMIRALL, J. R. Trace Evidence: Glass, Paint, Soil, and Bone. In: **Treatise on Geochemistry**, 2. ed., Thure Cerling, p. 271–284, 2014.
- KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. In: RECHCIGL, J.E. (Ed.) **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1995, p. 139-167.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- KHAN, A. M. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in different types of soil: A chemometric approach. **Chemosphere**, v. 184, p. 673-678, 2017.

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave-enhanced chemistry**. American Chemical Society, 1997.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. **Klimate der Erde**. Gotha: Verlag Justus Perthes, 1928. (Wall-map 150cmx200cm.).

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P.; **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2016, 572 p.

KVÁČOVÁ, M. et al. Contents of potentially toxic elements in forest soils of the Jizera Mountains Region. **Environmental Modeling & Assessment**, v. 20, p. 183-195, 2015.

LEE, W. et al. Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: a review of material approaches. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 39, n. 1, p. 27-97, 2004.

LIMA, A. F. et al. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 40, 2015.

LOBÃO, D. E. et al. Cacau-Cabruca: um modelo sustentável de agricultura tropical. **Indícios Veementes**, São Paulo, v. 3, p.10- 24, 1997.

LOUREIRO, G. A. H. A. **Qualidade de solo e qualidade de cacau**. (Dissertação). Ilhéus, BA: Universidade Estadual de Santa Cruz, 2014. Originalmente apresentada como trabalho de defesa de mestrado, Universidade Estadual de Santa Cruz.

ŁUKOWSKI, A.; WIATER, J. The content and solubility of lead in arable soils of the Podlasie Province (eastern Poland). **Soil Science Annual**, v. 67, p. 190-196, 2016.

MANCINI, F. et al. Aplicação de Redes Neurais Artificiais no Auxílio ao Diagnóstico de Crianças Respiradoras Bucais e Nasais. **Revista de Informática Teórica e Aplicada**, v. 14, p. 91-107, 2007.

MAO, C. et al. Human health risks of heavy metals in paddy rice based on transfer characteristics of heavy metals from soil to rice. **CATENA**, v. 175, p. 339-348, 2019.

MARCHI, G. et al. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009.

MARTINS, C. A. S. et al. A dinâmica de metais-traço no solo. **R. Bras. Agrociência, Pelotas**, v.17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.

MARTINS, C. A. S. et al.(2011) A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociencia**, v. 17, p. 383-391, 2011.

MARTINS, J. C.; FERNANDES, R. Processos de degradação do solo – medidas de prevenção. (Dossiê técnico) **Vida Rural**, n. 34, 2017.

McBRIDE, M. B.; **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press: New York, 1994.

- MILIĆEVIĆ, T. et al. Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion. **Chemosphere**, v. 171, p. 284-293, 2017.
- MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. **Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry**. 2a ed., John Wiley & Sons, 2002.
- MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.
- NIEDZIELSKI, P. et al. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. **Talanta**, v. 132, p. 591-59, 2015.
- NIERO, L. A. C. et al. Avaliações visuais como índice de qualidade do solo e sua validação por análises físicas e químicas em um latossolo vermelho distroférico com usos e manejos distintos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34:1271-1282, 2010.
- OKORIE, A.; ENTWISTLE, J.; DEAN, J. R. The optimization of microwave digestion procedures and application to an evaluation of potentially toxic element contamination on a former industrial site. **Talanta**, v. 82, p. 1421-1425, 2010.
- OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p.174-182, 2003.
- PEREIRA, M. **Brasil passa por forte redução na produção de cacau**. Canal Rural, fev. 2017. Disponível em: <<https://canalrural.uol.com.br/noticias/brasil-passa-por-forte-reducao-producao-cacau-65977/>>. Acesso em: 26 set. 2018.
- PIASENTIN, F. B.; SAITO, C. H. Os diferentes métodos de cultivo de cacau no sudeste da Bahia, Brasil: aspectos históricos e percepções. **Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Hum.**, Belém, v. 9, p. 61-78, jan.-abr. 2014.
- RADZIEMSKA, M.; FRONCZYK, J. Level and contamination assessment of soil along an expressway in an ecologically valuable Area in central Poland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.12, p. 13372-13387, 2015.
- RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATTOS, J. L. M. Influence of soil attributes on Pinus taeda productivity. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 701-709, 2005.
- RODRÍGUEZ, L. et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 1106-1116, 2009.
- ROSÁRIO, M. et al. **Cacau: história e evolução no Brasil e no mundo**. Ilhéus: CEPLAC, 1978, 51 p.
- SAHA, M. C.; BASKEY, R.; LAHIRI, S. Determination of Ag and Cd in Soil and Sediment Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). **Atomic Spectroscopy**, v. 36, p. 177-181, 2015.
- SÁNCHEZ, S. E. M. **Cacau e graviola: descrição e danos principais**. Ilhéus: Editus, 147 p., 2011.

- SANTANA, S. O. et al. **Levantamento detalhado de solos do CEPEC (CEPLAC)**. Ilhéus, CEPLAC/CEPEC. Boletim Técnico, n. 207, 2016, 58p.
- SANTANA, S. O. et al. **Solos da região sudeste da Bahia: atualização da legenda de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Embrapa Solos-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2002.
- SANTANA, S. O. et al. **Zoneamento Agroecológico do Município de Ilhéus, Bahia, Brasil**. Ilhéus, CEPLAC/CEPEC. Boletim Técnico n. 186, 2003, 44p.
- SANTOS, H. G. et al. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ª Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006, 306 p.
- SHEPHERD, T.G. **Visual soil assessment: Field guide for cropping and pastoral grazing on flat to rolling country**. Palmerston North: Horizons.mw & Landcare Research, v.1, 2000, 84 p.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo-SP: Thomson, 2006.
- ŠKRBIĆ, B.; DURIŠIĆ-MLADENOVIC, N. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. **Chemosphere**, v. 80, n. 11, p. 1360–1369, 2010.
- SNEDDON, J. et al. Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy - an overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, p. 1-14, 2006.
- SOUZA, L. C. et al. Teores de Arsênio em solos de três regiões do estado de Santa Catarina. **Rev. Ambiente e Água**, v. 11, n. 1, Jan. / Mar., 2016.
- SZÁKOVÁ, J. et al. Heavy Metals Fractionation in Agricultural Soils of Pb/Zn Mining Region and Their Transfer to Selected Vegetables. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 3, p. 924–938, 2016.
- SZÁKOVÁ, J.; KRÝCHOVÁ, M.; TLUSTOŠ, P. The risk element contamination level in soil and vegetation at the former deposit of galvanic sludges. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 3, p. 924–938, 2016.
- TAN, S. H.; HORLICK, G. Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 40, p. 445-460, 1986.
- THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, p. 347.
- TOBÓN, C. S. J. Estado legal mundial del cadmio em cacao (Theobroma cacao): fantasía o realidade. **Producción + Limpia**, v. 10, p. 92, 2015.
- US EPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. **Test Methods for Evaluating Solid Waste**, p. 1-30, 2007.
- US EPA. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. **OHW**, 1996.
- VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 33, p. 743-755, 2009.

- WATERLOT, C.; PELFRÊNE, A.; DOUAY, F. Determining the influence of the physicochemical parameters of urban soils on As availability using chemometric methods: A preliminary study. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 47, p. 183–192, 2016.
- WILLIAMS, C. B. Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis. **Microchemical Journal**, v.132, p. 15–19, 2017.
- YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, v. 76, p. 167–179, 2010.
- ZHANG, Jingru et al. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 710-719, 2018.
- ZHAO, F.J.; MCGRANT, S.P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 221-229, 2007.
- ZHAO, J. Multi-throughput dynamic microwave-assisted leaching coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for heavy metal analysis in soil. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1920-1926, 2015.
- ZIMMER, D. et al. Status Quo of soil contamination with inorganic and organic pollutants of the River Oka Floodplains (Russia). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 211, n. 1–4, p. 299–312, 2010.