

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Paula Dalla Vecchia

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE EXTRAÇÃO
ASSISTIDA POR ULTRASSOM PARA DETERMINAÇÃO DE As, Cd,
Cr, Ni E Pb EM SOLO E SEDIMENTO**

Santa Maria, RS

2016

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE EXTRAÇÃO
ASSISTIDA POR ULTRASSOM PARA DETERMINAÇÃO DE
As, Cd, Cr, Ni E Pb EM SOLO E SEDIMENTO**

por

Paula Dalla Vecchia

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade
Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito para obtenção do grau
de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Santa Maria, RS - Brasil

2016

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR
ULTRASSOM PARA DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Cr, Ni E Pb EM SOLO E
SEDIMENTO**

elaborada por

Paula Dalla Vecchia

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

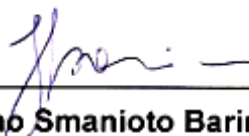
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte - Orientador (UFSM-RS)



Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores (UTFPR-PR)



Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Santa Maria, 10 de março de 2016

Declaração

A pesquisa descrita nesta Dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta Dissertação (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Paula Dalla Vecchia

Paula Dalla Vecchia

AGRADECIMENTOS

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** pela possibilidade de execução desse trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo fomento à pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte** pela orientação neste trabalho, pela confiança, exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Aos membros da banca de qualificação Profs. Drs. **Édson I. Müller** e **Rochele S. Picoloto** pelas contribuições nesse trabalho. Aos Profs. Drs. **Éder L. M. Flores** e **Juliano S. Barin** pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs Drs. **Érico M. M. Flores**, **Cezar A. Bizzi**, **José N. G. Paniz**, **Paola A. Mello**, **Rodrigo C. Bolzan** e **Valderi L. Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento das atividades do mestrado, pela amizade, convívio e exemplo de profissionalismo.

Aos colegas do LAQIA do Departamento de Química da UFSM, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial ao **Renan B. Pardinho**, **Karine Reinke**, **Daniel Santos**, **Samuel R. Waechter**, **Tássia S. Seeger** e **Rafael F. Santos** pelas valiosas sugestões e críticas e, principalmente, pela colaboração direta na execução deste trabalho.

Ao **Ademir** e **Valéria** da secretaria do PPGQ pela atenção e disponibilidade demonstradas durante as atividades do mestrado.

Em especial, aos meus pais **Celso** e **Lucimar**, minha irmã **Marina** e ao meu namorado **Evandro**, por sempre acreditarem em mim, incentivarem minhas decisões e mostrarem que sempre terei em quem confiar.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Solos e sedimentos - generalidades e composição química	4
2.2 Contaminação de solos e sedimentos por elementos tóxicos	5
2.2.1 Arsênio.....	6
2.2.2 Cádmio.....	7
2.2.3 Cromo	7
2.2.4 Níquel.....	8
2.2.5 Chumbo	8
2.3 Métodos de preparo de amostras para matrizes inorgânicas.....	9
2.3.1 Decomposição por fusão	9
2.3.2 Decomposição por via úmida.....	11
2.3.2.1 Decomposição por via úmida em sistemas abertos.....	11
2.3.2.2 Decomposição por via úmida em sistemas fechados	12
2.4 Ultrassom como fonte de energia para o preparo de amostra	14
2.4.1 A cavitação acústica	14
2.4.2 Extração assistida por ultrassom e os sistemas utilizados.....	15
2.5 Determinação elementar por técnicas espectrométricas em solo e sedimento	17
2.6 Trabalhos relacionados à utilização de ultrassom como método de preparo de amostra.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Instrumentação	21
3.2 Reagentes e Soluções	25

3.3 Limpeza e descontaminação dos materiais.....	26
3.4 Amostras e materiais de referência certificados.....	27
3.5 Pré-tratamento da amostra.....	27
3.6 Caracterização e preparo das amostras	28
3.6.1 Teor de umidade e cinzas.....	28
3.6.2 Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas	29
3.7 Extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb.....	30
3.7.1 Experimentos univariados para extração assistida por ultrassom	31
3.7.2 Avaliação dos banhos de ultrassom	33
3.8 Planejamento experimental multivariado aplicado para extração assistida por ultrassom	33
3.8.1 Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}	34
3.8.2 Delineamento fatorial completo 2^3 - avaliação da solução extratora.....	35
3.8.3 Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom	36
3.8.4 Delineamento composto central rotacional	37
3.9 Avaliação dos resultados	39
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41
4.1 Caracterização das amostras.....	41
4.1.1 Determinação do diâmetro de partícula	41
4.1.2 Determinação do teor de umidade e cinzas.....	43
4.2 Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas	44
4.2.1 Avaliação de métodos de decomposição por via úmida de acordo com o método 3052 da EPA.....	47
4.3 Determinação de As por GF AAS	53
4.3.1 Curvas de pirólise a atomização	54
4.4 Extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento.....	57
4.4.1 Ensaios univariados para avaliação da solução extratora	58
4.4.2 Avaliação da sonda ultrassônica.....	63
4.4.3 Avaliação dos banhos de ultrassom	64
4.5 Planejamento experimental multivariado aplicado para a extração assistida por ultrassom de As, Cd, Cr, Ni e Pb	67

4.5.1 Otimização da extração assistida por ultrassom utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}	68
4.5.2 Otimização da solução extratora.....	76
4.5.3 Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb.....	79
4.5.4 Otimização final da extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento	80
4.6 Aplicação do método proposto para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo, sedimento e CRMs.....	91
4.7 Comparação entre extração assistida por ultrassom e agitação mecânica	94
4.8 Avaliação do efeito do número de frascos por batelada sobre a reprodutibilidade da UAE	95
4.9 Caracterização do sólido após UAE empregando a microscopia eletrônica de varredura	99
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXO 1.....	109
ANEXO 2.....	111
ANEXO 3.....	113
ANEXO 4.....	116
ANEXO 5.....	119
ANEXO 6.....	122
ANEXO 7.....	125

LISTA DE FIGURAS

-
- Figura 1.** Representação esquemática de uma bolha de cavitação e seus ciclos de compressão e rarefação..... 15
- Figura 2.** Frascos contendo amostra e solução extratora posicionados nos sistemas de (a) banho de ultrassom 3 e (b) *cup horn* de 750 W - 20 kHz. 22
- Figura 3.** Pré-tratamento das amostras de solo e sedimento. a) Cominuição em gral de porcelana, (b) peneiramento em tamisador e (c) aspecto da amostra após passar pela etapa de peneiramento. 28
- Figura 4.** Sequência dos experimentos realizados para o preparo das amostras. 40
- Figura 5.** Perfis da distribuição do tamanho de partículas nas amostras de solo (—) e sedimento (—) após os processos de moagem e peneiramento, n = 5..... 42
- Figura 6.** Métodos de decomposição avaliados para amostra de solo. (a) 1 MAD - A, (b) 1 MAD - B, (c) 2 MAD - A e (d) 2 MAD - B. 48
- Figura 7.** Métodos de decomposição avaliados para amostra de sedimento. (a) 1 MAD - B, (b) 2 MAD - A e (c) 2 MAD - B. 51
- Figura 8.** Curvas de pirólise e atomização para As: solo (—) utilizando 20 µL do digerido; solução de referência (—) contendo 1 ng de As; sinal de fundo para amostra de solo (—) e sinal de fundo para a solução de referência (—).. 55
- Figura 9.** Curvas de pirólise e atomização para As: sedimento (—) utilizando 20 µL do digerido; solução de referência (—) contendo 1 ng de As; sinal de fundo para amostra de sedimento (—) e sinal de fundo para a solução de referência (—).. 55
- Figura 10.** Perfil do sinal de As para solo e sedimento. — Sinal analítico para As, — Sinal de fundo. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: $T_p = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 57

- Figura 11.** Avaliação da concentração de HNO_3 , utilizando 300 mg de amostra, 50 °C, 60% de amplitude com 10 min de sonicação para extração de As (■), Cd (■) e Pb (■).....59
- Figura 12.** Avaliação da solução de HNO_3 3 mol L^{-1} com variação no volume de HF para as extrações de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■), utilizando 300 mg de amostra, 50 °C, 60% de amplitude com 10 min de sonicação.60
- Figura 13.** Ensaios utilizando 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} , 5 mL de H_2O_2 30% e 100 μL de HF com variação na massa de amostra para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo.....61
- Figura 14.** Ensaios utilizando 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e 5 mL de H_2O_2 30% com variação na massa de amostra para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo.62
- Figura 15.** Aspectos das soluções extratoras obtidos para (a) HNO_3 3 mol L^{-1} + H_2O_2 30%, (b) HNO_3 3 mol L^{-1} + 150 μL de HF e (c) HNO_3 3 mol L^{-1} + H_2O_2 30% + 150 μL HF após 10 min de sonicação, com 50% da amplitude a 25 °C, utilizando sonda de 130 W - 20 kHz.63
- Figura 16.** Desgaste da sonda ultrassônica observado após sonicação de diferentes soluções extratoras.....64
- Figura 17.** Mapeamento dos banhos de ultrassom com papel alumínio. (a) Banho 1, 200 W e 35 kHz, (b) Banho 2, 100 W e 25 kHz, (c) Banho 3, 330 W e 37 kHz (12,9 L) e (d) Banho 4, 330 W e 37 kHz (9 L).65
- Figura 18.** Avaliação dos banhos de ultrassom para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■).66
- Figura 19.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} aplicado para o sistema de *cup horn* 130 W.....71
- Figura 20.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} aplicado para o sistema de *cup horn* 750 W.....72
- Figura 21.** Extração assistida por ultrassom para a determinação de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* de 130 W - 20 kHz, otimizados utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}74

- Figura 22.** Extração assistida por ultrassom para a determinação As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* de 750 W - 20 kHz, otimizados utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} 75
- Figura 23.** Otimização da solução extratora para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) utilizando 100 mg de amostra, 90 °C, 50% de amplitude e 20 min de sonicação nos sistemas de *cup horn* de 130 e 750 W de potência e 20 kHz de frequência..... 77
- Figura 24.** Otimização da solução extratora para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) utilizando 100 mg de amostra, 90 °C, 50% de amplitude e 20 min de sonicação no sistema de banho de ultrassom de 330 W de potência e 37 kHz de frequência..... 78
- Figura 25.** Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom para a extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo. 37A - 80A e 37B - 80B são as frequências disponíveis para os banhos 3 e 4, respectivamente. 79
- Figura 26.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de *cup horn* 130 W..... 82
- Figura 27.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de *cup horn* 750 W..... 83
- Figura 28.** DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF e 80 °C no sistema de *cup horn* de 130 W de potência e 20 kHz de frequência..... 84
- Figura 29.** DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF e 80 °C no sistema de *cup horn* de 750 W de potência e 20 kHz de frequência..... 85
- Figura 30.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de banho de ultrassom de 200 W - 35 kHz (banho 1). 87

- Figura 31.** Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de banho de ultrassom de 100 W - 25 kHz (banho 2). 88
- Figura 32.** DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF e 80 °C no sistema de banho de ultrassom de 200 W de potência e 35 kHz de frequência. 89
- Figura 33.** DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF e 80 °C no sistema de banho de ultrassom de 100 W de potência e 25 kHz de frequência. 90
- Figura 34.** Sistema de agitação mecânica utilizado para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento para fins de comparação com a extração assistida por ultrassom..... 94
- Figura 35.** Distribuições dos frascos no banho de ultrassom 1. T1) 4 frascos, T2) 6 frascos, T3) 8 frascos, T4) 10 frascos na horizontal, T5) 10 frascos na diagonal..... 96
- Figura 36.** Recuperação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas diferentes posições avaliadas após UAE para T1) 4 frascos, T2) 6 frascos e T3) 8 frascos..... 97
- Figura 37.** Recuperação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas diferentes posições avaliadas após UAE para T4) 10 frascos na horizontal e T5) 10 frascos na diagonal..... 98
- Figura 38.** Microscopia eletrônica de varredura de solo e sedimento para a) sedimento antes da UAE, b) sedimento após a UAE, c) solo antes da UAE e d) solo após a UAE. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Resumos dos métodos de preparo de amostra relacionados à utilização do ultrassom para posterior determinação elementar em solo, sedimento e CRMs.	19
Tabela 2.	Especificações dos banhos de ultrassom utilizados nas avaliações das extrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de solo.	21
Tabela 3.	Condições operacionais para a determinação elementar por ICP OES e ICP-MS em solo e sedimento após métodos de digestão e extração.	24
Tabela 4.	Programa de irradiação utilizado para aquecimento no forno de micro-ondas para decomposição de solo e sedimento por via úmida. .	29
Tabela 5.	Métodos avaliados para a decomposição de solo e sedimento por MAD.	30
Tabela 6.	Soluções extratoras utilizadas nos ensaios univariados para extração assistida por ultrassom e posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb.	32
Tabela 7.	Variáveis, níveis codificados e seus respectivos valores utilizados no delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}	35
Tabela 8.	Variáveis, níveis codificados e seus valores correspondentes utilizados no delineamento fatorial fracionado 2^3	36
Tabela 9.	Variáveis, níveis codificados e seus valores correspondentes utilizados nos ensaios do DCCR para os sistemas de ultrassom do tipo banho e <i>cup horn</i>	38
Tabela 10.	Determinação do diâmetro de partícula nas amostras de solo e sedimento antes da UAE.	42
Tabela 11.	Teor de umidade e cinzas das amostras de solo e sedimento determinados com base nos métodos ASTM D 2216-98 e D 2974-00.	43

Tabela 12. Caracterização elementar das amostras de solo e sedimento após digestão por via úmida assistida por micro-ondas baseada nos métodos 3051A e 3052 da EPA. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.....	44
Tabela 13. Concentração de As, Cd, Cr, Ni e Pb nos CRMs NIST 2709 e BCR 320 após MAD. Determinações feitas por ICP-MS, n = 3.	46
Tabela 14. Caracterização elementar das amostras de solo após avaliação de diferentes métodos de decomposição. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.....	49
Tabela 15. Caracterização elementar das amostras de sedimento após avaliação de diferentes métodos de decomposição. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.	52
Tabela 16. Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para a determinação de As em solo, sedimento e CRMs.	56
Tabela 17. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento após aplicação do método de UAE proposto (n = 5).....	92
Tabela 18. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em CRMs de solo após aplicação do método de UAE (n = 3).	92
Tabela 19. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em CRM de sedimento após aplicação do método de UAE proposto (n = 3).....	93
Tabela 20. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento após extração utilizando agitação mecânica (n = 3).	95

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA, análise da variância, do inglês *analysis of variance*

ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

CTC, capacidade de troca de cátions

DCCR, delineamento composto central rotacional

EDTA, ácido etilenodiaminotetracético

EPA, Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

ETV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*

F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, do Inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*

MAD, decomposição assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted digestion*

MEV, microscopia eletrônica de varredura

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*

PTFE, politetrafluoretileno

UAE, extração assistida por ultrassom, do inglês *ultrasound-assisted extraction*

XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um método de preparo de amostra empregando a extração assistida por ultrassom (UAE) para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A caracterização elemental foi feita após digestão assistida por radiação micro-ondas (MAD), de acordo com o procedimento proposto nos métodos 3051A e 3052 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). A determinação de Cd, Cr, Ni e Pb nos digeridos por MAD foi feita por ICP-MS e a determinação de As foi feita por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Estes resultados foram utilizados como referência para o método proposto. A UAE foi avaliada empregando três diferentes sistemas de ultrassom, banho, *cup horn* e sonda. Cabe destacar que as otimizações foram feitas somente com a amostra de solo. Diferentes variáveis foram estudadas, tais como tempo, temperatura, amplitude, frequência, massa de amostra e soluções extratoras. Inicialmente, foram aplicados ensaios univariados com o objetivo de verificar quais variáveis apresentavam maior influência nos sistemas. Entretanto, devido ao grande número de variáveis e da dificuldade em encontrar uma condição de extração similar para todos os analitos, foi necessária a aplicação de um planejamento multivariado. Nesse sentido, foram aplicados três tipos de delineamento: delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} , fatorial completo 2^3 e o delineamento composto central rotacional (DCCR), utilizando como variáveis temperatura, massa de amostra, solução extratora, tempo de sonicação e amplitude. Essas avaliações foram aplicadas para os sistemas de *cup horn* de 130 e 750 W. Para os sistemas de banhos, foi feito mapeamento com papel alumínio, bem como a avaliação das frequências e os banhos de 100 e 200 W foram selecionados para aplicação do planejamento fatorial 2^3 e DCCR. Após otimizada a melhor condição para extração dos analitos, foram feitos experimentos nesta condição, de forma a avaliar a precisão e a exatidão do método. Utilizando o banho ultrassônico de 200 W e 35 kHz, o método foi aplicado para solo e sedimento e para quatro materiais de referência certificados (CRMs). Os resultados para As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo, sedimento e CRMs (com exceção de Cr no sedimento e CRMs), após determinação por ICP-MS, não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, $p < 0,05$) quando comparados com os valores de referência obtido pelos métodos de comparação. A UAE foi também comparada com extração por agitação mecânica e mostrou melhor eficiência na extração dos analitos. A fim de verificar os efeitos provocados pelo ultrassom na superfície dos sólidos as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após a UAE. Os limites de detecção do método proposto para As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS foram de 75, 2, 174, 156 e 24 ng g⁻¹, respectivamente.

ABSTRACT

In this study a sample preparation method using ultrasound-assisted extraction (UAE) for further determination of As, Cd, Cr, Ni and Pb in soil and sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was proposed. Elemental characterization was performed after microwave-assisted digestion (MAD), as recommended by methods 3051A and 3052 of United States Environmental Protection Agency (EPA). The digest was used for determination of Cd, Cr, Ni and Pb by ICP-MS and As was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). These results were used as reference values during optimization of proposed UAE method. For UAE, three different ultrasound systems (bath, cup horn and probes) were evaluated and the optimization of analytes extraction was carried out using the soil sample. Some variables such as extraction time, temperature, amplitude, frequency, sample mass and extraction solutions were investigated. Initially, univariate experiments were applied in order to determine which variables presents higher influence on extraction efficiency. However, due to the high number of variables and the difficulty to found a compromise extraction condition for all analytes, the application of a multivariate factorial design was required. In this sense, three types of factorial design were applied: 2^{5-1} fractional factorial design, 2^3 full factorial design and the central composite design (CCD), varying temperature, sample mass, extraction solution, sonication time and amplitude as variables. These experiments were applied in *cup horn* systems (130 and 750 W). For bath systems, a mapping with aluminum foil was performed. The frequency of baths was also evaluated for all equipments and the baths with 100 and 200 W were selected to apply the 2^3 factorial design and CCD. After the optimization, the experiments were carried out for analytes extraction in order to evaluate the precision and accuracy of the proposed method. Thus, using the ultrasonic bath of 200 W and 35 kHz, the method was applied to soil and sediment samples and four certified reference materials (CRMs). For determination of As, Cd, Cr, Ni and Pb in soil, sediment and CRMs (except Cr in sediment and CRMs) by ICP-MS, no statistical difference (*Student t*-test, $p < 0,05$) was observed comparing to reference method. The UAE method was also compared with extraction by mechanical stirring and better extraction efficiency was observed for UAE method. In order to check the effects of ultrasound on the surface of samples, they were also characterized by scanning electron microscopy before and after UAE. The limits of detection of the proposed method for the determination of As, Cd, Cr, Ni and Pb by ICP-MS were 75, 2, 174, 156 and 24 ng g^{-1} , respectively.

1 INTRODUÇÃO

A presença de elementos como As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento, pode ser atribuída a fatores naturais e/ou antropogênicos como, por exemplo, deposição atmosférica, uso excessivo de defensivos agrícolas, descarte de resíduos urbanos e industriais sem o devido controle, entre outros. Esses elementos podem ser facilmente lixiviados para corpos d'água, se depositar em sedimentos, animais e plantas e chegar indiretamente ao organismo humano. A determinação desses elementos em solo e sedimento é uma das alternativas para avaliar o grau de contaminação, os quais, mesmo em baixas concentrações, são potencialmente tóxicos.¹

Em relação aos métodos de preparo de amostra para matrizes inorgânicas, o método mais utilizado é a decomposição por via úmida. Geralmente, é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos minerais, sob aquecimento, em sistemas abertos ou fechados. A decomposição por via úmida em sistemas abertos é amplamente utilizada e emprega, geralmente, o uso de um bloco digestor com aquecimento condutivo. Esse método apresenta algumas vantagens, dentre elas a possibilidade de utilizar massa de amostra relativamente elevada, porém há riscos de contaminação pelo meio externo e perda de analitos por volatilização.²

Em se tratando de matrizes complexas, como é o caso de solo e sedimento, é necessária a utilização de temperaturas elevadas, de forma a conseguir uma boa eficiência na decomposição, uma vez que a temperatura está diretamente relacionada à velocidade das reações químicas.³ Nesse sentido, o uso de sistemas fechados se faz necessário, possibilitando o aumento da pressão do sistema e, conseqüentemente, aumentando o ponto de ebulição e o poder de oxidação dos ácidos. Uma das formas mais utilizadas de aquecimento para decomposição em sistemas fechados é pela incidência da radiação micro-ondas.²

Muitos trabalhos descritos na literatura utilizam métodos de fusão para a decomposição de amostras de solo e sedimento e bons resultados são obtidos. Entretanto, a elevada quantidade de fundentes necessários na decomposição, resulta em diversas interferências na etapa de quantificação quando técnicas

espectrométricas são utilizadas. Adicionalmente, devido ao uso de temperaturas elevadas, pode ocorrer a perda de analitos voláteis.⁴⁻⁸

Para a decomposição de amostras com matrizes contendo alto teor de silício, é utilizado um método que combina o uso de HNO₃, HCl, HF e, em alguns casos HClO₄, todos concentrados e em sistemas que empregam a incidência da radiação micro-ondas.^{9,10} Após a decomposição, os elementos podem ser determinados por técnicas espectrométricas como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), sendo que esta última, possibilita também a determinação dos analitos a partir da introdução direta da amostra sólida.¹¹⁻¹³

Em digestões que se utiliza elevada quantidade de ácido, podem ser encontrados problemas na etapa de determinação elementar devido à interferências espectrais e não espectrais. Um exemplo muito comum é o aumento na linha base do equipamento (especialmente para a técnica de ICP OES), que pode levar a um acréscimo nas quantidades mensuradas dos elementos.¹⁴ Neste sentido, se faz necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra que utilizem quantidades reduzidas de reagentes e que não necessitem de combinações de vários ácidos concentrados, melhorando e/ou facilitando a etapa de quantificação.

Assim, a extração assistida por ultrassom (UAE) pode ser considerada uma alternativa aos métodos de decomposição, uma vez que é utilizada a aplicação de ondas mecânicas, de frequência entre 20 a 100 kHz, as quais geram uma série de efeitos físicos e químicos provocados pelo fenômeno de cavitação. Como solução extratora, é possível a utilização de ácidos diluídos e o tempo consumido no preparo de amostra é reduzido, quando comparado com métodos convencionais de decomposição.¹⁵

Em contrapartida, os métodos de UAE apresentam um número relativamente elevado de variáveis que necessitam de otimização, com destaque especial para temperatura, massa de amostra, solução extratora, frequência, amplitude do ultrassom, entre outros.¹⁶ Devido a grande quantidade de variáveis, para conseguir atingir resultados satisfatórios, é necessário um grande número de experimentos. Nesse contexto, a implementação de um planejamento multivariado se faz

necessário, visando a diminuição do número de experimentos e, principalmente, redução do tempo.¹⁷

Diante do exposto, este estudo teve como objetivo avaliar a UAE empregando diferentes sistemas de ultrassom (banho, *cup horn* e sonda) para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS em solo e sedimento. O planejamento experimental multivariado foi utilizado como uma ferramenta para auxiliar as otimizações quanto à temperatura, massa de amostra, solução extratora, volume de HF, tempo de sonicação e amplitude do ultrassom. Com o objetivo de reduzir o volume de reagentes, foi priorizado o emprego de ácidos diluídos. Para avaliar a recuperação dos analitos, os resultados obtidos na UAE foram comparados com os obtidos pelo método EPA 3052. Também foi feita extração utilizando agitação mecânica para fins de comparação com os resultados obtidos pela UAE. Por fim, as amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após a UAE, a fim de verificar os efeitos provocados pelo ultrassom na superfície dos sólidos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Solos e sedimentos - generalidades e composição química

O solo é uma mistura de compostos minerais e orgânicos, formado a partir da rocha de origem pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos. Assim, diferentes condições ambientais formam diferentes tipos de solo, de diferentes profundidades, estruturas, cores, texturas, teor de nutrientes, entre outros.¹ O solo é composto por três fases fundamentais: *i*) a sólida, a qual é formada por partículas minerais de diferentes tamanhos (areia, silte e argila) e matéria orgânica; *ii*) a fase líquida, denominada solução do solo, a qual é constituída de água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos e *iii*) a fase gasosa, que ocupa o espaço poroso do solo.^{1,18}

O conhecimento da fase sólida mineral do solo é de suma importância, pois está diretamente relacionada ao controle e disponibilidade de nutrientes que compõem a solução do solo, além de ser o principal fator que caracteriza os diferentes tipos de solo de uma região. As principais características levadas em consideração na classificação dos solos são as propriedades que afetam diretamente os processos de formação deste. Os processos de intemperismo, que podem ser físico, químico ou biológico, resultam na alteração e desintegração do material de origem, formando novos minerais e diferentes perfis, característicos de cada tipo de solo.^{1,19}

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo,¹⁹ os solos brasileiros são separados em seis diferentes níveis categóricos, que incluem ordens, subordens, grandes grupos, subgrupos, famílias e séries. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um latossolo vermelho proveniente do estado do Paraná.

Os latossolos são um dos tipos de solo do primeiro nível categórico (ordem), os quais são constituídos por material mineral e compreendem solos em estágio avançado de intemperização.¹⁹ Latossolos vermelhos são do segundo nível de classificação (subordens) e apresentam como minerais predominantes a magnetita, magnetita intercrescida de ilmenita e quartzo, sendo o quartzo presente em

pequenas proporções. A fração argilosa desse tipo de solo é formada, principalmente, de caulinita, gibbsita e hematita.²⁰ No estado do Paraná, os latossolos vermelhos apresentam alta fração de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), um argilomineral do tipo 1:1 não expansivo, o qual confere algumas características físicas peculiares ao solo como, por exemplo, boa agregação, aeração e permeabilidade à água.^{1,19}

Os sedimentos são materiais desagregados e decompostos da rocha de origem pelos efeitos do intemperismo. Esses materiais são lixiviados da superfície terrestre, principalmente pela ação das chuvas, para rios, lagos e oceanos e depositados nas bacias. Assim, sedimento é o resultado da deposição de detritos de rochas (principalmente ígneas ou metamórficas), acúmulo de material orgânico ou da precipitação química, no fundo de rios, lagos e oceanos.

Quando o material rochoso da superfície é lixiviado pela ação das chuvas, nutrientes solúveis presentes no solo, bem como os contaminantes orgânicos e inorgânicos facilmente erodidos, são transportados juntamente com esse material e se acumulam nos sedimentos. Nesse sentido, as características dos sedimentos, principalmente de rios, estão geralmente relacionadas à formação rochosa da região onde este foi depositado.

2.2 Contaminação de solos e sedimentos por elementos tóxicos

A contaminação ambiental, geralmente é consequência da atividade humana e se transformou em um grande problema, uma vez que interfere diretamente no ambiente da área afetada (solo, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna, vegetação, etc). O solo, por apresentar características que favorecem o acúmulo de poluentes, sejam esses orgânicos ou inorgânicos, apresenta grande risco de contaminação. Se a capacidade de tamponamento do solo for excedida, as água subterrâneas e a biosfera podem receber esses poluentes por processos de lixiviação.²¹

Dentre os poluentes inorgânicos, elementos como As, Cd, Cr, Ni e Pb merecem destaque, pois são passíveis de serem acumulados no solo e em sistemas biológicos ao longo do tempo. O aumento dos teores desses elementos nos solos,

águas, ar e sedimentos (tanto de rios quanto marinhos), são resultantes da deposição atmosférica, da aplicação de defensivos agrícolas, de resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, de fertilizantes e corretivos agrícolas, bem como de irrigação com água contaminada.²²

O uso de defensivos agrícolas contribui diretamente para o acúmulo de elementos tóxicos, uma vez que esses produtos podem conter esses contaminantes em sua composição na forma de impurezas. Dentre as fontes antropogênicas de contaminação por elementos tóxicos, é possível destacar a irrigação e o lodo de esgoto. O lodo de esgoto é proveniente do tratamento de águas residuais e o despejo deste material é feito em afluentes. Geralmente, a água utilizada para irrigação é proveniente de afluentes que recebem grande quantidade de carga poluidora.²¹

Elementos contaminantes como As, Cd, Cr, Ni e Pb podem estar presentes em diferentes concentrações e nas diferentes camadas do solo e a concentração desses elementos pode variar de acordo com o tipo de solo. Com a ação das chuvas, esses elementos podem ser lixiviados para os rios e depositados nos sedimentos. Além disso, podem causar danos às atividades fisiológicas das plantas, animais e à saúde humana.²³ Diante disso, há uma necessidade crescente do desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem a determinação desses elementos em níveis traço, pois mesmo em baixas concentrações, esses elementos são potencialmente tóxicos.

2.2.1 Arsênio

A ocorrência de As no meio ambiente está relacionada às fontes de contaminação mencionadas anteriormente. Esse não metal está presente na forma de compostos orgânicos e inorgânicos, trivalentes ou pentavalentes. Está associado a vários minerais e, normalmente, combinado com metais. As formas minerais mais comuns de As são FeAsS, As₂S₃, AsS e As₂O₃. Em relação ao As(V), o comportamento geoquímico desta espécie é muito similar ao do fósforo, especialmente nas moléculas de fosfatos, pois apresentam raios iônicos similares.²³

As práticas de agricultura são consideráveis fontes de contaminação de As, pois alguns pesticidas, fertilizantes, lodos e dejetos apresentam elevado teor deste elemento. Nesse sentido, o aumento da concentração de As em solos de agricultura,

passou a ser encarado como um problema real, principalmente em locais altamente afetados pelas atividades humanas.

2.2.2 Cádmiio

Em ambientes naturais, o Cd pode ser encontrado na forma divalente e é considerado um dos metais de alta toxicidade aos organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas. No ambiente, 99% do Cd presente na superfície terrestre, está associado ao solo na forma de colóides e pode ser encontrado em superfícies que foram adubadas com fertilizantes fosfatados.²⁴

Durante o intemperismo, o Cd pode ser transferido para a solução do solo na forma de íons complexos, como CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ e CdHCO^{3+} , além de quelatos orgânicos. Este elemento tem a capacidade de formar ligações fracas com a matéria orgânica, argilas, silicatos e óxidos, o que justifica sua elevada mobilidade no solo. A mobilidade do Cd(II) pode ser afetada pela presença de fosfatos, formando $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, devido ao uso de fertilizantes fosfatados.²³

2.2.3 Cromo

Minerais de Cr são resistentes ao intemperismo químico e apresentam diferentes composições devido a sua proporção variável nos minerais silicatados. No solo, o comportamento do Cr(III) é similar ao do Al(III), o qual substitui o alumínio hexacoordenado em aluminossilicatos. O Cr na sua forma trivalente possui maior afinidade pela superfície de troca do que os cátions divalentes. Esse elemento pode formar complexos de esfera interna com átomos de oxigênio e nitrogênio contidos em ligantes orgânicos.²²

A forma na qual o Cr predomina no ambiente do solo é fortemente dependente do pH. Os ácidos húmicos formam complexos estáveis e insolúveis com Cr(III). Por outro lado, os ácidos fúlvicos formam complexos solúveis que permitem tanto o transporte quanto a oxidação deste elemento no solo.²⁴

A concentração de Cr na superfície do solo tem aumentado devido à poluição proveniente de diversas fontes. Dentre elas, destacam-se os resíduos

industriais de pigmentos e cortumes, resíduos da fabricação de couros, bem como os resíduos urbanos.²³

2.2.4 Níquel

Depois do intemperismo, o Ni é coprecipitado juntamente com óxidos de Fe e Mn em minerais como a goetita, limonita, bem como em outros minerais de Fe. Também está associado a carbonatos, fosfatos e silicatos. A matéria orgânica tem grande afinidade em adsorver esse metal, sendo que altas concentrações de Ni são encontradas em óleos minerais e carvões.²⁴

A presença de Ni nos solos depende tanto do conteúdo das rochas de origem quanto dos processos de formação do solo e da poluição ambiental. No solo, Ni apresenta baixa mobilidade e ocorre, principalmente, na forma orgânica ligada, formando quelatos facilmente solúveis. Geralmente, a mobilidade do Ni é inversamente proporcional ao pH do solo, ou seja, quanto maior for o pH, menor será a mobilidade do elemento.²²

Recentemente, o Ni passou a ser considerado um sério poluente, principalmente por estar sendo liberado para a atmosfera a partir da queima de óleos combustíveis e carvão. Em relação à contaminação de Ni no solo, esta pode ser proveniente de fertilizantes agrícolas fosfatados e lodo de esgoto.

2.2.5 Chumbo

Da mesma forma que o As, a presença de Pb no ambiente é um indicativo de contaminação. Sua presença no solo pode ser proveniente da rocha de origem ou, possivelmente da poluição ambiental. Nos últimos anos, a concentração de Pb aumentou devido ao seu uso crescente para fins industriais.

No solo, Pb tem efeito acumulativo, pois este elemento pode ocupar as camadas mais inferiores e permanecer indefinidamente. De maneira geral, o Pb pode ser encontrado nos solos na forma de Pb(II) ou Pb(IV), predominantemente na forma de PbS. Nas modificações rochosas provenientes do intemperismo, o Pb pode se ligar a carbonatos, fosfatos, hidróxidos, argilas minerais, matéria orgânica e ao

húmus. Nas plantas, é um elemento que pode substituir Ba, K, Sr e Ca, por apresentar comportamento similar a esses elementos.²⁴

2.3 Métodos de preparo de amostras para matrizes inorgânicas

A maioria das técnicas utilizadas para determinação elementar, tanto em matrizes orgânicas quanto inorgânicas, necessita que a amostra esteja na forma de solução, com exceção das técnicas analíticas com amostragem direta de sólidos. Para isso, torna-se imprescindível aplicar uma etapa de preparo de amostra, antes da etapa de determinação dos analitos. A etapa de preparo de amostra pode ser considerada a etapa mais crítica da sequência analítica e, de forma geral, é nela que ocorrem a maior parte dos erros.^{2,25}

Os métodos de preparo consistem em submeter a amostra a um tratamento adequado para eliminar e/ou separar a matriz, transferindo os analitos para uma solução. Para isso, é necessário levar em consideração a natureza da amostra e a concentração dos analitos. O método escolhido deve ser eficiente e sempre que possível, ser simples, rápido, usar pequenos volumes de reagentes e apresentar elevada frequência analítica.²⁵

Entretanto, diversos materiais são de difícil decomposição, necessitando a utilização de ácidos concentrados e/ou misturas ácidas, além de condições severas de temperatura e pressão. Considerando a diversidade de amostras e matrizes, é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra cada vez mais eficazes e adequados para cada tipo de matriz. A seguir serão descritos os principais métodos de preparo de amostra para matrizes inorgânicas para posterior determinação elementar.

2.3.1 Decomposição por fusão

O princípio da decomposição por fusão está fundamentado no uso de elevadas temperaturas em um sistema aberto, geralmente em um forno tipo mufla, utilizando uma mistura de amostra e um fundente, em cadinhos de níquel ou platina. É um método empregado para materiais que não são dissolvidos em ácidos minerais concentrados a quente, que são atacados lentamente e/ou dissolvidos parcialmente.

Além disso, é adequado para materiais que formam soluções ácidas instáveis e que apresentam componentes da matriz com tendência a precipitar, como é o caso da sílica.^{2,25}

O princípio da decomposição por fusão está fundamentado no emprego de um fundente que, dependendo do tipo de amostra, pode ser ácido ou alcalino. A escolha do fundente dependerá do tipo de amostra a ser dissolvida e de sua basicidade. De maneira geral, um fundente ácido é adequado para dissolução de amostras contendo altos teores de óxidos básicos e carbonatos. Um fundente básico é adequado para a dissolução de amostras ácidas. Normalmente, a proporção entre massa de amostra e fundente varia de 1:2 a 1:50. Os agentes fundentes devem apresentar algumas características específicas, como a baixa temperatura de fusão e a não formação de compostos insolúveis após a fusão, pois isso poderá comprometer a etapa de determinação dos analitos, dependendo da técnica analítica empregada.^{2,25-27}

Este método pode ser utilizado no preparo de amostras para a utilização tanto em técnicas espectrométricas que utilizam a amostra na forma sólida, como fluorescência de raios-X (XRF), quanto nas técnicas que utilizam a amostra na forma de solução, como ICP OES, F AAS, entre outras.^{2,25}

Dentre os fundentes mais utilizados nesse procedimento, podem ser citados Na_2CO_3 , NaOH , KOH , Na_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_3BO_3 , KHF_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Para a decomposição de amostras de solo e sedimento, diferentes fundentes ou misturas deles podem ser empregados, com destaque para LiBO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Na_2CO_3 .^{2,27}

Dessa forma, a fusão torna-se uma alternativa viável para o preparo de amostra de matrizes complexas e de difícil solubilização, tais como solos com alto teor de sílica, sedimentos, cimentos, aluminatos, óxidos, minérios, entre outros, além de ser um método de baixo custo e viável de ser implantado em qualquer laboratório. Porém, apresenta algumas desvantagens como a possibilidade de perda de analitos por volatilização, retenção dos analitos na superfície dos cadinhos e, principalmente, a contaminação pelo meio externo ou devido aos fundentes utilizados.^{2,26,27}

2.3.2 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é utilizada para converter os componentes sólidos da matriz para uma solução adequada à técnica de determinação. Esse processo de decomposição é realizado fornecendo energia para o meio por condução térmica, radiação ultravioleta, micro-ondas, infravermelho ou ultrassom, sendo combinado com reagentes químicos (por exemplo, ácidos concentrados). A escolha do ácido a ser utilizado, depende da matriz e, geralmente, pode envolver uma combinação de ácidos oxidantes (HNO_3 e HClO_4 concentrados e a quente) com ácidos não oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4 e HClO_4 diluído) e desidratante (H_2SO_4) bem como, com peróxido de hidrogênio.^{2,13,25,28}

Esse método de preparo de amostra tem como vantagem poder ser empregado para matrizes orgânicas e inorgânicas. Muitos métodos de decomposição por via úmida são conduzidos em condições que, em termos de temperatura e uso de reagentes, são consideradas extremas. Assim, os materiais (frascos) e os sistemas de decomposição utilizados devem ser selecionados cuidadosamente, considerando os analitos, o nível de concentração e por qual técnica será feita a determinação.²⁵

O HNO_3 é o reagente oxidante mais amplamente empregado para a decomposição de matrizes orgânicas, uma vez que, comercialmente, apresenta pureza satisfatória. Peróxido de hidrogênio e HCl podem ser utilizados em conjunto com o HNO_3 para aumentar a eficiência de decomposição. Misturas com HCl geralmente são empregadas para matrizes inorgânicas. A combinação desse ácido com HF é utilizada para decompor silicatos insolúveis em outros ácidos.^{2,25}

A decomposição por via úmida pode ser feita em sistemas abertos ou fechados. A seguir serão feitas algumas considerações sobre ambos os sistemas.

2.3.2.1 Decomposição por via úmida em sistemas abertos

A decomposição por via úmida em sistema aberto é o método mais difundido nos laboratórios para decomposição de diferentes matrizes. É um método de baixo custo, possibilita a decomposição de massa relativamente elevada de amostra (cerca de 2 g), dependendo da matriz.²⁹

Decomposição em sistema aberto é limitada, principalmente, pelas temperaturas atingidas na digestão, as quais não excedem o ponto de ebulição do ácido ou da mistura ácida utilizada. Assim, a escolha do ácido para a decomposição deve levar em consideração sua temperatura de ebulição. O HNO_3 é o ácido mais empregado, o qual forma um azeótropo com água, com temperatura de ebulição de 122 °C. Para contornar essa limitação, pode ser adicionado ácido sulfúrico, que aumenta significativamente a temperatura da solução. Porém a utilização deste ácido resulta em interferências, principalmente físicas, na etapa de quantificação, em função de apresentar elevada viscosidade quando comparado com os demais ácidos.^{2,25,29}

As principais limitações da decomposição por via úmida em sistema aberto são as perdas de analito por volatilização, dependendo do sistema utilizado e das temperaturas empregadas. Dentre os elementos mais susceptíveis a perdas estão os halogênios (Cl, Br e I), As, B, Hg, P, S, Sn e Te. Há ainda, risco de contaminação pelo ar e problemas na etapa de quantificação quando a amostra não é totalmente decomposta.^{2,25}

2.3.2.2 Decomposição por via úmida em sistemas fechados

A decomposição por via úmida em sistema fechado possui as vantagens da decomposição em um ambiente isolado da atmosfera do laboratório, o que diminui os riscos de contaminação, além das perdas de analito por volatilização. Nesses sistemas, a decomposição pode ser feita em altas temperaturas devido à elevação do ponto de ebulição dos reagentes com o aumento da pressão, melhorando a eficiência da digestão.²⁵

O método de Carius foi proposto em 1865 e foi o primeiro método utilizado para decomposição de matrizes orgânicas e inorgânicas em sistemas fechados com frascos apropriados. Esse método consiste em colocar a amostra em um tubo de quartzo de parede espessa com HNO_3 , selar o frasco e aquecer a 250 - 300 °C por algumas horas. A decomposição nos frascos de Carius atinge pressão interna de 100 bar e pode chegar a 240 °C. A decomposição da matriz é total em função de aumentar o poder de oxidação do HNO_3 em pressão elevada, aumentando, conseqüentemente, a temperatura.^{2,25}

Posteriormente, outros métodos empregando sistemas fechados foram desenvolvidos, como a decomposição em “bombas de decomposição” que consistia em um recipiente de PTFE contido em um cilindro de aço inoxidável, onde a temperatura era limitada a 200 °C, uma vez que os frascos de PTFE se deterioram em temperaturas acima desta. Outro exemplo são sistemas tipo auto-claves que empregam a decomposição com frascos de quartzo, utilizando HNO₃ a 300 °C. Nesse sistema de alta pressão, a soma das pressões de vapor do HNO₃ e dos gases resultantes da reação dentro do frasco de quartzo, é equilibrada com uma pressão externa de até 130 bar de N₂.^{2,25} Ambos os sistemas acima citados, utilizam aquecimento convencional como fonte de energia para a decomposição.

Atualmente, a decomposição por via úmida em sistema fechado utilizando a radiação micro-ondas como forma de aquecimento, tem sido uma das escolhas preferidas em muitas aplicações, principalmente porque esse modo de aquecimento é mais rápido e mais homogêneo, quando comparado com o sistema convencional (condutivo). Além disso, a digestão assistida por radiação micro-ondas (MAD) agrega todas as vantagens de um sistema fechado, com a decomposição mais eficiente, com menor consumo de reagentes, menores valores de branco, bem como a redução de perdas de analito por volatilização.³⁰

Para amostras com matriz majoritariamente inorgânica, como é o caso de solos e sedimentos, a decomposição por via úmida em sistema fechado é uma boa escolha para melhorar a eficiência de decomposição deste tipo de matriz.^{12,25,31}

Em geral, as vantagens da decomposição por via úmida incluem sua eficiência na decomposição de matrizes orgânicas e inorgânicas, menores temperaturas são empregadas em sistemas abertos quando comparado a métodos de fusão, redução de perdas de analito por volatilização quando sistemas fechados são utilizados. Dentre as desvantagens destacam-se a utilização de ácidos concentrados, necessidade de utilização de misturas ácidas quando a matriz é de difícil decomposição, obtenção de digeridos com elevado teor ácido e/ou carbono residual para ambos os sistemas (aberto ou fechado), porém também depende da matriz.^{2,25,29,30}

2.4 Ultrassom como fonte de energia para o preparo de amostra

O som é a vibração provocada no meio físico pela propagação de uma onda mecânica, a qual promove movimentos de compressão e rarefação no meio. Ondas sonoras são classificadas pela sua frequência de propagação e, quando essas ondas apresentam frequências superiores a 16 kHz, são denominadas de ondas ultrassônicas. O ultrassom são ondas mecânicas que se propagam em meios materiais em ciclos consecutivos de compressão e rarefação. O ultrassom compreende a faixa sonora com frequência superior à audição humana. As ondas ultrassônicas apresentam propriedades como frequência, amplitude e comprimento de onda, e pode ser transmitida através de qualquer meio material que possua propriedades elásticas.^{2,32,33}

O emprego de ondas ultrassônicas em engenharias e medicina é bem conhecido, porém a frequência utilizadas nesses processos são superiores a 2 MHz.³³ Na sonoquímica, é dado destaque à potência das ondas ultrassônicas, onde ondas de baixa frequência apresentam maior potência, podendo alterar os meios expostos a essa fonte de energia. Geralmente, os geradores de ultrassom de maior potência são aqueles com frequência de 20 a 100 kHz. Para a geração das ondas ultrassônicas, comumente se utilizam dispositivos chamados de transdutores. Esses dispositivos, constituídos por um cristal piezoelétrico ou magnetoestritivo, quando submetidos a um campo elétrico, sofrem deformações eletroelastomecânicas, gerando a onda ultrassônica.³⁴

2.4.1 A cavitação acústica

A propagação das ondas ultrassônicas no meio líquido consiste em ciclos sucessivos de compressão e rarefação. Este fenômeno ocorre devido ao estresse induzido no líquido quando uma onda acústica de alta potência é incidida, produzindo bolhas de dimensão micrométrica. Nos ciclos de compressão há uma aproximação entre si das moléculas do líquido, enquanto que nos ciclos de rarefação, as moléculas são afastadas umas das outras a uma distância maior que a inicial. Nas propagações de alta energia, ou seja, em baixa frequência, o ciclo de rarefação pode exceder as forças atrativas entre as moléculas do líquido e formar bolhas de cavitação. Durante os ciclos de compressão e rarefação (Figura 1), as

bolhas crescem pela passagem de gás e vapor da solução para o seu interior até atingir um tamanho crítico (cerca de $170\ \mu\text{m}$), com conseqüente implosão. O colapso das bolhas produz condições locais peculiares, desenvolvendo microambientes com temperatura e pressão elevadas (aproximadamente $5500\ \text{°C}$ e $1000\ \text{atm}$), podendo gerar diferentes espécies ativas, que permitem que algumas reações ocorram mais rapidamente.³⁴⁻³⁷

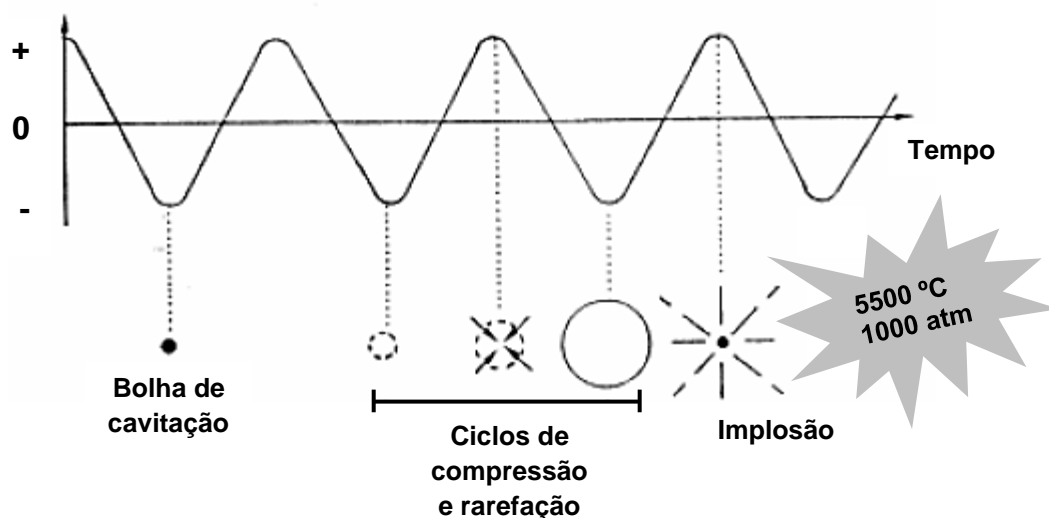


Figura 1. Representação esquemática de uma bolha de cavitação e seus ciclos de compressão e rarefação

A cavitação é responsável por muitas das características de interesse do ultrassom na área da Química. Esse efeito é dependente de algumas variáveis, como tensão superficial do líquido, temperatura, gases dissolvidos no meio, viscosidade, presença de material particulado, bem como da frequência e amplitude da onda acústica que se propaga.^{15,34}

2.4.2 Extração assistida por ultrassom e os sistemas utilizados

O uso de dispositivos capazes de gerar ondas ultrassônicas vem sendo amplamente empregado para métodos de extração, os quais auxiliam nestes processos, fornecendo uma maior quantidade de energia ao sistema. Os principais equipamentos de ultrassom comercialmente disponíveis são o banho e a sonda. Os sistemas de ultrassom do tipo *cup horn*, também vem sendo amplamente

empregados por possuírem peculiaridades de ambos os sistemas (banho e sonda).^{2,32}

Os banhos ultrassônicos são muito utilizados para a limpeza de materiais cirúrgicos e odontológicos, bem como de vidrarias laboratoriais. Nesses sistemas, os cristais piezoelétricos são fixados no fundo da cuba metálica (lado externo), evitando o contato entre o transdutor e o líquido do banho. Essa localização é selecionada para evitar o desgaste do transdutor, que poderia ocorrer se mantido em contato direto com o líquido. Banhos ultrassônicos são de baixa intensidade (cerca de 1 - 2 $W\text{ cm}^{-2}$), porém aumentando o número de transdutores, a intensidade dissipada no líquido também aumenta. Nesses sistemas (banho), a onda ultrassônica é aplicada indiretamente no meio, ou seja, a onda deve passar pelo metal da cuba, onde o transdutor está fixado, passar pelo líquido dentro do banho para depois atingir o material que se quer sonificar.^{34,37}

Para submeter uma reação química ou um processo de extração a um banho de ultrassom, basta adicionar o frasco reacional na cuba do banho com água e iniciar a sonicação. No entanto, a quantidade de energia dissipada para a reação depende do formato e tamanho de banho, da espessura da parede e o tipo de frasco reacional e da posição do frasco dentro do sistema. Cabe destacar, que nem todos os banhos de ultrassom apresentam energia suficiente para promover uma reação química.^{34,37}

Sistemas de sonda de ultrassom são mais energéticos que os sistemas de banho e compreendem a aplicação direta da energia na mistura reacional, sendo a forma mais eficiente de transmissão de energia para um meio. Normalmente, são confeccionadas com uma liga metálica de titânio e apresentam intensidades que variam de 50 a 1500 $W\text{ cm}^{-2}$, dependendo da potência do equipamento, do comprimento e do formato da sonda. Devido a aplicação direta do ultrassom no meio proporcionada pelo uso da sonda, não há perda de energia para o frasco reacional, além de ser permitida a troca de sondas a fim de encontrar o melhor desempenho na reação. Por outro lado, espécies radiculares podem ser formadas na superfície da sonda, ocasionando desgastes e podendo levar à contaminação por partículas metálicas.^{34,37}

Sistemas do tipo *cup horn* são uma junção dos sistemas de banho e sonda. Compreendem a maior intensidade do ultrassom, proporcionada pelo sistema de sonda, a aplicação indireta da onda, proporcionada pelos sistemas de banho, porém

com um sistema que focaliza as ondas de ultrassom para o frasco reacional. Possibilita um melhor controle da temperatura pela passagem de um fluxo de água pelo sistema, porém o volume do reator é limitado pelo tamanho do “copo”. Tanto banhos quanto sondas e *cup horns*, apresentam como desvantagem o difícil controle de temperatura e a frequência fixa do sistema.³⁴

Além do fenômeno da cavitação, a mudança de outros parâmetros pode afetar a eficiência de extração, como a massa de amostra, solução extratora, frequência, amplitude, potência e tempo de sonicação.¹⁶ Neste sentido, é de suma importância que estudos sejam feitos para avaliar a influência que cada uma dessas variáveis exerce no sistema. Porém, os estudos dessas variáveis em separado (avaliação univariada), torna este método muito moroso para encontrar a condição ideal de extração, principalmente quando é requerida a subsequente determinação multielementar. Assim, alguns estudos vêm sendo feitos, propondo o uso do planejamento multivariado como uma ferramenta para reduzir o número de experimentos e reduzir o tempo gasto no processo como um todo.^{17,38-42}

As vantagens de se utilizar a extração assistida por ultrassom é a possibilidade do uso de ácidos diluídos, água e ácidos orgânicos como soluções extratoras, além da diminuição do tempo de preparo de amostra, quando comparado com decomposições por via úmida. Além disso, ondas sonoras são seguras de se trabalhar, atóxicas e ambientalmente limpas.³³ Uma das desvantagens do método está relacionada com a eficiência de extração, onde há possibilidade de não se conseguir a mesma condição de extração para todos os elementos, no caso de uma determinação multielementar.

2.5 Determinação elementar por técnicas espectrométricas em solo e sedimento

Diversas técnicas analíticas têm sido empregadas para a determinação elementar em amostras ambientais, tais como solo e sedimento. Dentre as técnicas amplamente empregadas estão a F AAS, GF AAS, ICP OES, ICP-MS, ETV-ICP-MS, NAA, entre outras. Técnicas espectrométricas com fonte de plasma, como a ICP OES e a ICP-MS, geralmente são preferíveis, pois é possível determinar simultaneamente diversos elementos em uma mesma alíquota de amostra.^{12,31,43-45}

A escolha da técnica de quantificação depende muito do preparo da amostra e quais elementos necessitam ser quantificados. Quando o preparo da amostra se remete a extrações ou a digeridos de amostras mal decompostas, interferências espectrais e não espectrais na etapa de determinação podem comprometer a quantificação dos analitos.⁴⁶ Neste caso, a GF AAS é robusta ao ponto de minimizar essas interferências por possibilitar uma etapa de pirólise (essencial para a eliminação de interferências e concomitantes de matriz) antes da atomização do analito.⁴³

A técnica de ICP OES tem sido amplamente empregada para a determinação de metais, bem como de não metais, tais como As, Cl, P e S. Permite a quantificação de concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns elementos, além de possuir a grande vantagem de ser uma técnica multielementar. A determinação elementar por ICP OES pode ser feita desde baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) até concentrações da ordem de mg L^{-1} . No entanto, os LODs obtidos por ICP OES para elementos como As e Pb são elevados, uma vez que apresentam comprimentos de onda de emissão relativamente baixos, sendo passíveis de interferências espectrais. Devido a isso, a determinação em baixas concentrações desses elementos pode ser dificultada. A técnica de ICP-MS também permite a quantificação multielementar, com LODs da ordem de ng L^{-1} , sendo uma ferramenta analítica bastante importante para a determinação de elementos em baixas concentrações.⁴⁷⁻⁴⁹

2.6 Trabalhos relacionados à utilização de ultrassom como método de preparo de amostra

Foram selecionados da literatura alguns trabalhos relacionados à UAE com posterior determinação elementar em amostras de solo, sedimento e CRMs de matriz similar. Na Tabela 1 estão mostrados os principais aspectos dos métodos avaliados nos trabalhos selecionados.

Tabela 1. Resumos dos métodos de preparo de amostra relacionados à utilização do ultrassom para posterior determinação elementar em solo, sedimento e CRMs.

Analitos	Procedimento	Matriz	Técnica de determinação	Referência
Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn	200 mg de amostra, 2 mL de HCl, 4 h, 25 °C e banho (40 kHz)	Solo Sírrio, SL-1, Soil-7, SDM e BCR 32	Voltametria de redissolução anódica e F AAS	50
As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V e Zn	500 mg de amostra, HNO ₃ , H ₂ O ₂ e HF, tamanho de partícula 60 µm, 30 min, 25 °C e digestão assistida por ultrassom (banho)	RM-S7, PACS-1, MESS-1 e NIST 1645	ICP-MS	51
Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	200 mg de amostra, HNO ₃ e HCl, tamanho de partícula < 150 µm, 20 min, 90 °C e banho (80% de amplitude e 400 W)	Lodo de esgoto e BCR 146R	ICP OES	52
Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn	200 mg, HNO ₃ , tamanho de partícula < 75 µm, 6 min e sonda (70 W e 20 kHz)	Sedimento e NIST 1646A	ICP-MS	53
Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn	500 mg de amostra, ácido acético, cloreto de hidroxilamônio e acetato de amônio, 30 min, 30 °C e sonda (35 kHz)	Lodo de esgoto não tratado e BCR 483	ET AAS e F AAS	54
Ca, Cr, Mn, Ni e Pb	3 a 25 mg, HNO ₃ e HF, tamanho de partícula < 125 µm, 3 e 40 min e <i>cup horn</i> (200 W e 60% de amplitude)	CRMs de animais marinhos, BCR CRM 185-R, BCR CRM 60, BCR CRM 61, BCR CRM 320, BCR CRM 145R, GBW07605 e CRMs para solo	ET AAS e ET ICP-MS	55
As e Se	1 g de amostra, H ₂ O, tamanho de partícula 60 µm, 20 min para Se e 25 min para As, 25 °C e banho (200 W cm ⁻²)	Rochas com carvão e associado	GF AAS e HG AAS	56

Analitos	Procedimento	Matriz	Técnica de determinação	Referência
Co e Sb	3 e 35 mg de amostra, HF e HNO ₃ , tamanho de partícula < 105 µm, 20 min e sonda (200 W e 24 kHz)	SEM 2702, SEM 2782, BCR 176R, SEM 1633b, SEM 2710 e SEM 2711	GF AAS	57
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	2 g de amostra, H ₂ O, 10 e 50 min, 17 °C e banho (40 kHz)	Solo sérvio	ICP OES	58
Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	200 mg de amostra, H ₂ O e HCl, tamanho de partícula < 105 µm, 80 °C, 2 h (sem vácuo) e 2 min (com vácuo) e banho (264 W e 25 kHz)	Solo brasileiro, NCS DC 73319 e NCS DC 73326	F AAS	59
V	500 mg de amostra, ácido acético, cloridrato de hidroxilamina e H ₂ O ₂ , 40 e 45 min, 35 °C e banho (35 kHz)	Solo paquistanês	ET AAS	60
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	2 g, 0,5 g e 1 g de amostra, cloreto de cálcio, ácido acético e EDTA, 15 min, 40 °C e sonda (30% de amplitude)	BCR 483 e BCR 700	ICP OES	61
As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V e Zn	100 mg de amostra, HF, HNO ₃ e H ₂ O, tamanho de partícula < 125 µm, 15 min e banho (40kHz)	Sedimento estuarino, MESS-3, PACS-2 e NCS DC 78301	ICP-MS	62

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Para o desenvolvimento do método de extração assistida por ultrassom, foram utilizados sistemas de banhos, *cup horn* e sonda para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento. Foram utilizados quatro banhos de ultrassom (Elma GmbH & Co, Singen, Alemanha), os quais foram nomeados de 1 a 4, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações dos banhos de ultrassom utilizados nas avaliações das extrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de solo.

Banho	Potência efetiva (W)	Frequência (kHz)	Volume do banho (L)	Modelo
1	200	35 e 130	8,6	TI-H-10
2	100	25 e 45	3,5	TI-H-5
3	330	37 e 80	12,9	P120H
4	330	37 e 80	9	P120H

Dois sistemas de ultrassom do tipo sonda foram avaliados, ambos com frequência de 20 kHz e potência de 130 e 750 W (modelo VCX 130 PB e VC 750, respectivamente, Sonics and Materials Inc., Newtown, EUA) equipadas com *probe* de liga de titânio (Ti-6-Al-4V): *i*) 3 mm de diâmetro e 113 mm de comprimento para a sonda de 130 W e *ii*) 13 mm de diâmetro e 254 mm de comprimento para a sonda de 750 W.

Além desses equipamentos, também foram utilizados dois sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* (Sonics and Materials Inc.): *i*) 165 mm de altura, 50 mm de diâmetro externo e 41 mm de diâmetro interno, acoplado à sonda de 20 kHz e 130 W e *ii*) 165 mm de altura, 85 mm de diâmetro externo e 76 mm de diâmetro interno, acoplado à sonda de 20 kHz e 750 W, ambos com cuba de vidro.

Todas as extrações foram feitas em frascos de polipropileno com fundo cônico (Sarstedt AG & Co, Nümbrecht, Alemanha) e com volume total de 50 mL. Esses frascos, contendo a amostra e a solução extratora foram fixados nos sistemas

de ultrassom com auxílio de um suporte universal com garra (Figura 2a e 2b), sendo alocados sempre na mesma posição. Imediatamente após as extrações, as amostras foram centrifugadas (modelo Q22T208, Quimis - Aparelhos Científicos LTDA, Diadema, Brasil) e o sobrenadante transferido para frascos de polipropileno com volume total de 15 mL.

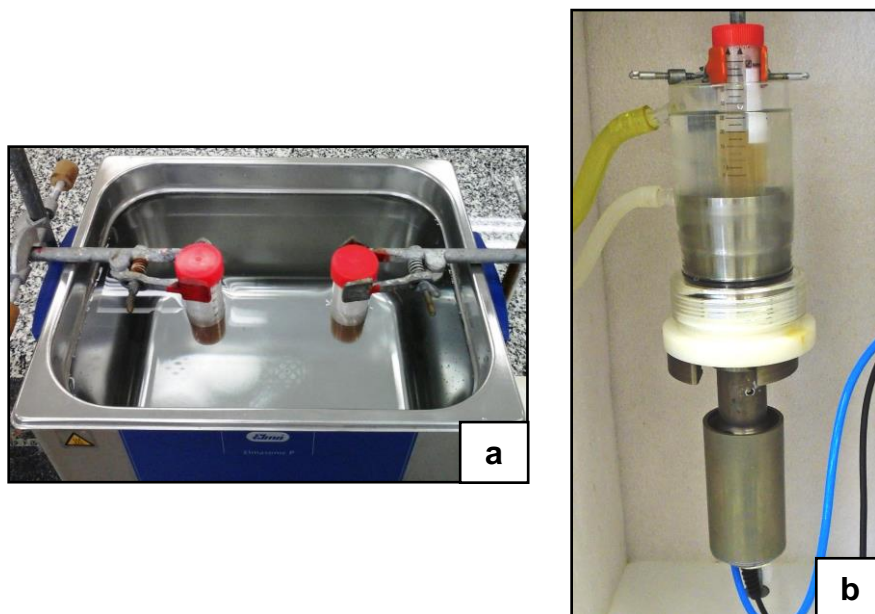


Figura 2. Frascos contendo amostra e solução extratora posicionados nos sistemas de (a) banho de ultrassom 3 e (b) *cup horn* de 750 W - 20 kHz.

As amostras de solo e sedimento foram decompostas em sistema fechado por via úmida utilizando um forno de micro-ondas (modelo Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Graz, Áustria), equipado com um rotor de 16 frascos de politetrafluoretileno (PTFE) e capa de cerâmica, com capacidade individual de 100 mL. A pressão, temperatura e potência máximas recomendadas pelo fabricante são de 40 bar, 220 °C e 1400 W, respectivamente. A decomposição das amostras foi feita de acordo com os métodos 3051A e 3052 da EPA.^{9,10}

A determinação dos analitos, em termos de caracterização elementar, foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha), equipado com nebulizador pneumático do tipo fluxo cruzado (Spectro Analytical Instruments), câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*, Spectro Analytical Instruments) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno.

Também foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo NexION[®] 300X, PerkinElmer, Waltham, EUA), equipado com nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. As condições operacionais dos equipamentos de ICP OES e ICP-MS estão mostradas na Tabela 3.

A determinação de As nos digeridos de solo e sedimento foi feita em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite com aquecimento transversal (modelo AAS ZEE nit 60, Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com sistema de correção de fundo por efeito Zeeman, o qual permite a variação na intensidade do campo magnético entre 0 e 1 T, com resolução de 0,05 T. A introdução das amostras no atomizador, para a determinação de As nos digeridos e nas soluções de referênica, foi feita utilizando um sistema de amostragem para sólidos (modelo SSA 5Z, Analytik Jena), com auxílio de um micropipetador. Tubos e plataformas, ambos revestidos de grafite pirolítico, foram utilizados para introdução das amostras. Foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de As no comprimento de onda de 197,2 nm, com fenda espectral de 0,8 nm e corrente de 6,0 mA.

A secagem das amostras de solo e sedimento foi feita em uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil). A cominuição foi efetuada em gral e pistilo de porcelana. Posteriormente, as amostras foram peneiradas utilizando um tamisador (modelo 220V, Bertel, São Paulo, Brasil) com peneiras de 300 e 180 µm. O diâmetro de partícula das amostras de solo e sedimento foi determinado empregando o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido).

O teor de umidade e cinzas foi feito segundo as normas ASTM D 2216-98 e D 2974-00, respectivamente.^{63,64} Para a determinação do teor de cinzas, foi empregado um forno tipo mufla (modelo MR 170 E, Heraeus, Hanau, Alemanha).

Para os procedimentos de pesagem foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

A medida do pH foi feita com um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm, Herisau, Suíça), com resolução de 0,01 unidades de pH, equipado com eletrodo de vidro combinado (modelo 6.0258.010, Metrohm) e sensor de temperatura (Metrohm).

Tabela 3. Condições operacionais para a determinação elementar por ICP OES e ICP-MS em solo e sedimento após métodos de digestão e extração.

Parâmetro	ICP OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400	1300
Vazão de argônio principal (L min ⁻¹)	12	18
Vazão de argônio auxiliar (L min ⁻¹)	1,0	1,2
Vazão de argônio nebulizador (L min ⁻¹)	1,00	0,95
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	-	Pt
Cone <i>hyper skimmer</i>	-	Al
Vista de observação	axial	-
Isótopos monitorados (m/z)	-	¹⁰⁷ Ag, ⁷⁵ As, ¹³⁸ Ba, ²⁰⁹ Bi, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁷ Li, ⁹⁸ Mo, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb, ¹¹⁸ Sn, ⁸⁶ Sr, ²⁰⁵ Tl e ⁵¹ V
Comprimentos de onda espectral (nm)	Al 167,078, Ba 445,404, Ca 396,847, Cr 267,716, Cu 324,754, Fe 238,204, K 766,491, Mg 279,553, Mn 257,611, Na 589,592 Ni 231,604, P 178,287, S 180,731, Ti 336,121 V 292,464 e Zn 213,856	-

Foi utilizado um banho termostaticado (modelo MCT 220V-15A, Servylab, Rio de Janeiro, Brasil) para o ajuste da temperatura no sistema de ultrassom do tipo *cup horn*. A temperatura dos sistemas de ultrassom foi monitorada com auxílio de um termômetro (Incoterm, São Paulo, Brasil).

Para avaliar o aspecto da superfície dos sólidos (solo e sedimento) após a extração assistida por ultrassom (UAE), bem como para auxiliar na caracterização das amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Cambridge, Inglaterra) com filamento de emissão por campo

(FEG - *Field Emission Gun*) do tipo *Schotky* (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com coluna Gemini (Carl Zeiss). Foi utilizado o modo de pressão variável (VP), que consiste na inserção de N₂ gasoso no compartimento da amostra, permitindo a variação da pressão parcial entre 1 e 133 Pa. No modo VP, o compartimento da amostra tem o vácuo reduzido (1×10^{-4} mbar) devido a adição de N₂. As imagens foram obtidas com o uso do detector de elétrons secundários para pressão variável (VPSE) no modo VP.

3.2 Reagentes e Soluções

A água utilizada nos procedimentos envolvidos neste trabalho foi previamente destilada, deionizada em coluna de troca iônica e purificada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), com resistividade final de 18,2 MΩ cm.

Ácido nítrico P.A. 65% (1,4 kg L⁻¹, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA) e ácido clorídrico P.A. 37% (1,19 kg L⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) foram destilados em sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR[®] 2.01E, Milestone, Bergamo, Itália). Ácido fluorídrico P.A. 40% (1,15 kg L⁻¹, Sigma Aldrich) foi utilizado neste estudo, porém, sem purificação prévia.

Na UAE por ultrassom foram avaliadas diferentes soluções extratoras preparadas a partir de ácido acético glacial 99,8% (1,05 kg L⁻¹, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido fórmico P.A. 50% (1,22 kg L⁻¹, Sigma Aldrich), acetato de amônio P.A. 98% (Vetec), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, Merck), ácido nítrico e ácido clorídrico em uma mistura 3:1 (água régia) e 1:3 (água régia invertida) e peróxido de hidrogênio 30% (Merck). Ácido nítrico e hidróxido de amônio 28-30% (Merck) foram utilizados para o ajuste de pH (entre 3 e 8) das soluções de EDTA. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura.

O preparo das soluções de referência utilizadas na calibração dos equipamentos de ICP OES (1 a 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 5%) e ICP-MS (0,01 a 10 µg L⁻¹ em HNO₃ 5%) foi feito a partir da diluição de uma solução multielementar contendo 10 mg L⁻¹ dos analitos (SCP33MS, SCP Science, Quebec, Canadá). As soluções de referência para a determinação de enxofre (0,25 a 10 mg L⁻¹ em HNO₃ 5%) e fósforo (0,025 a 5 mg L⁻¹ em HNO₃ 5%) por ICP OES foram preparadas a partir de soluções

monoelementares de enxofre (Na_2SO_4 , 1000 mg L^{-1} em HNO_3 5%, Merck) e fósforo (1000 mg L^{-1} em H_2O , Spex Certiprep, Canadá).

Para a determinação de As por GF AAS, a solução de referência utilizada foi preparada a partir da diluição de uma solução estoque monoelementar (Merck) de As, a qual foi preparada a partir de seu respectivo sal (As_2O_5 , 1000 mg L^{-1} em HNO_3 2%). Uma solução de Pd (1000 mg L^{-1}) foi utilizada como modificador químico, a qual foi preparada a partir de uma solução estoque de 20 g L^{-1} de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich).

Argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado para geração do plasma nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS. Esse gás também foi utilizado no instrumento de GF AAS para a determinação de As. Hidrogênio de alta pureza (99,999%, White Martins) foi utilizado como gás adicional na determinação de As por GF AAS.

3.3 Limpeza e descontaminação dos materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento desse trabalho, como vidrarias, ponteiras e frascos de polipropileno, foram descontaminados com HNO_3 10% (v/v) por 72 h e, posteriormente, lavados com água ultrapura e secos a temperatura ambiente.

Os frascos de PTFE utilizados para digestão das amostras foram descontaminados com 6 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o seguinte programa irradiação: 10 min a 1000 W e 20 min a 0 W para resfriamento. Ao término do programa, o resíduo ácido foi descartado, os frascos e tampas lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.

3.4 Amostras e materiais de referência certificados

A amostra de solo utilizada nesse estudo foi coletada na cidade de Floresta - PR, 23°35'39,4"S 52°04'03,3"W, a 392 m acima do nível do mar e na profundidade de 0 a 20 cm. O solo dessa área é classificado como um latossolo vermelho distroférico de horizonte A⁶⁵, de textura muito argilosa (77,2% de argila) e é utilizado para cultivo agrícola.

A amostra de sedimento foi coletada em um rio situado na área urbana da cidade de Foz do Iguaçu - PR. Este rio, denominado Jupirá, tem nascente protegida, 120 m de mata ciliar às suas margens, é parcialmente canalizado quando atinge a área urbana, tem profundidade e largura média de 0,8 e 3,5 m, respectivamente. O ponto de coleta desse material foi em 25°50'70,05"S 54°58'10,29"W.

Para avaliar a exatidão do método proposto, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados (CRM): *Trace Elements in River Sediment* (BCR 320, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium), *Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents* (MESS-2, National Research Council of Canada, Ontario, Canada), *San Joaquin Soil* (SRM 2709, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, EUA) e *Montana Soil* (SRM 2711, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, EUA).

3.5 Pré-tratamento da amostra

As amostras de solo e sedimento utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram previamente secas em estufa a 70 °C com circulação de ar por 48 h, posteriormente moídas em gral de porcelana (Figura 3a) e peneiradas com auxílio de um tamisador, utilizando peneiras de 300 e 180 µm (Figura 3b e 3c).



Figura 3. Pré-tratamento das amostras de solo e sedimento. a) Cominuição em gral de porcelana, (b) peneiramento em tamisador e (c) aspecto da amostra após passar pela etapa de peneiramento.

Após esse procedimento, as amostras foram transferidas para frascos âmbar, armazenadas em local seco e arejado a temperatura ambiente e, então, caracterizadas quanto à distribuição do diâmetro de partículas.

3.6 Caracterização e preparo das amostras

3.6.1 Teor de umidade e cinzas

O teor de umidade das amostras foi determinado de acordo com a norma ASTM D 2216-98.⁶³ Cerca de 10 g de amostra foram transferidas para um cadinho de porcelana (previamente lavado e seco a 115 °C por 1 h) e submetidas ao aquecimento em estufa com circulação de ar na temperatura de 110 °C, efetuando pesagens a cada 2 h até massa constante.

A determinação do teor de cinzas totais foi feito de acordo com a norma ASTM D 2974-00.⁶⁴ Após a determinação do teor de umidade, as amostras foram submetidas ao aquecimento em um forno tipo mufla a 450 °C (rampa de 20 °C min⁻¹,

permanecendo a 450 °C por 180 min). Em seguida, o cadinho contendo a amostra foi imediatamente armazenado em um dessecador. Após atingir temperatura ambiente, o cadinho foi pesado e o teor de cinza foi calculado.

Os procedimentos de determinação dos teores de umidade e cinzas foram feitos em triplicata.

3.6.2 Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas

Inicialmente, para fins de caracterização elementar e comparação de métodos de preparo de amostra, alíquotas de solo e sedimento foram decompostas por via úmida em sistema fechado, utilizando forno de micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar). Para isso, cerca de 125 mg das amostras foram pesadas, transferidas para o frasco de decomposição juntamente com 4,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 1 mL de HCl 12 mol L⁻¹ e 1,5 mL de HF 23 mol L⁻¹, utilizando o programa de irradiação micro-ondas descrito na Tabela 4. A mistura ácida foi utilizada de acordo com o recomendado pela EPA e descrita nos métodos 3051A e 3052.^{9,10}

Tabela 4. Programa de irradiação utilizado para aquecimento no forno de micro-ondas para decomposição de solo e sedimento por via úmida.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Circulação de ar (m ³ h ⁻¹)
1	1400	10	0	60
2	1400	0	40	125
3	0	0	20	125

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹. Temperatura limitante do sistema: 210 °C.

Após a etapa de resfriamento, os frascos foram removidos da cavidade do forno de micro-ondas e a solução resultante foi avolumada a 25 mL com água ultrapura. Posteriormente, essa solução foi introduzida nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS para a quantificação dos elementos mostrados na Tabela 3.

Usando como referência os métodos 3051A e 3052 da EPA,^{9,10} foram avaliados diferentes métodos de decomposição, porém utilizando HNO₃, HCl e HF, ambos concentrados, em diferentes proporções e massas de amostra de 150 e 250 mg. Na Tabela 5 estão mostradas as condições avaliadas na decomposição de solo e sedimento por MAD. As decomposições utilizando 250 mg de amostra foram

chamadas de 1 MAD - A e B, sendo diferenciadas pelo volume de ácido utilizado na decomposição. As decomposições utilizando 150 mg de amostra foram chamadas de 2 MAD - A e B, também diferenciadas pelo volume de ácido utilizado (Tabela 5).

A escolha dos volumes de ácido utilizados nessas decomposições foi feita a partir dos métodos da EPA mencionados acima. O volume reduzido de HF foi selecionado considerando a concentração máxima permitida para introdução deste ácido nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS (estabelecida no laboratório como 0,5% de HF na solução final), evitando assim, danos às peças de quartzo dos equipamentos.

Tabela 5. Métodos avaliados para a decomposição de solo e sedimento por MAD.

Método	Volume (mL)	Mistura ácida	Massa (mg)
1 MAD - A	6 + 0,5	HNO ₃ + HF	250
1 MAD - B	5 + 0,5 + 0,5	HNO ₃ + HCl + HF	250
2 MAD - A	5 + 0,5 + 0,5	HNO ₃ + HCl + HF	150
2 MAD - B	4 + 1 + 2	HNO ₃ + HCl + HF	150

Para a avaliação destes métodos, foi utilizado o mesmo programa de irradiação micro-ondas mostrado na Tabela 4. Após a decomposição das amostras, os frascos foram retirados do forno de micro-ondas e a solução resultante foi avolumada a 25 mL com água ultrapura. Esses digeridos também foram introduzidos nos equipamentos de ICP OES e ICP-MS para a determinação dos analitos (Tabela 3). Todas as decomposições foram feitas em triplicata.

3.7 Extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb

As extrações assistidas por ultrassom para determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento foram feitas nos sistemas de ultrassom do tipo banho, *cup horn* e sonda. Nesse sentido, foram avaliadas e otimizadas as seguintes variáveis para ambos os sistemas: tempo, temperatura, amplitude, frequência, massa de amostra e tipo de solução extratora.

Inicialmente, foram feitos experimentos univariados com o objetivo de verificar quais variáveis apresentavam maior influência nas extrações por ultrassom. Para isso, foram avaliados parâmetros como tipo de solução extratora, necessidade do uso de HF e massa de amostra.

Após a avaliação univariada, foi necessária a aplicação de um planejamento multivariado a fim de otimizar a melhor condição para extração de todos os analitos. Nesse sentido, foram utilizados três delineamentos fatoriais: delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} , delineamento fatorial completo 2^3 e delineamento composto central rotacional (DCCR). Cabe destacar que, para a otimização das extrações, foi utilizada somente a amostra de solo.

3.7.1 Experimentos univariados para extração assistida por ultrassom

Os ensaios univariados foram feitos, inicialmente, em sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* e banho, utilizando equipamentos de potência efetiva e frequência de 750 W - 20 kHz e 200 W - 35 kHz, respectivamente.

Primeiramente, diferentes soluções extradoras foram avaliadas, conforme descrito na Tabela 6. Essas extrações foram feitas com 300 mg de amostra em temperatura constante (50 ± 3 °C), utilizando 60% da amplitude por 10 min. O volume total de solução extratora utilizada foi de 20 mL, exceto para as extrações feitas com H₂O₂ 30%, onde foram utilizados 15 mL da solução extratora juntamente com 5 mL de H₂O₂ 30%.

A temperatura no sistema *cup horn* foi ajustada com auxílio de um banho termostático e, no sistema de banho, ajustada no próprio equipamento. A temperatura foi monitorada com auxílio de um termômetro durante a realização de todos os experimentos.

Tabela 6. Soluções extratoras utilizadas nos ensaios univariados para extração assistida por ultrassom e posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb.

Reagentes	Concentração
Água ultrapura	-
CH ₃ COOH	0,5 e 1 mol L ⁻¹
EDTA	0,1 mol L ⁻¹ (pH 3,0 a 8,0)
CH ₃ COONH ₄	1 mol L ⁻¹
HCOOH	1 mol L ⁻¹
H ₂ O ₂	30%
HCOOH com H ₂ O ₂	1 mol L ⁻¹ e 30%
CH ₃ COOH com H ₂ O ₂	1 mol L ⁻¹ e 30%
CH ₃ COONH ₄ com H ₂ O ₂	1 mol L ⁻¹ e 30%
HNO ₃ com HCl	1 mol L ⁻¹ em mistura 3:1
HNO ₃ com HCl	1 mol L ⁻¹ em mistura 1:3
HNO ₃	1 mol L ⁻¹
HNO ₃ com H ₂ O ₂	1 mol L ⁻¹ e 30%

Utilizando o sistema *cup horn*, foi feita a avaliação da solução de HNO₃ com concentração entre 1 e 5 mol L⁻¹. Após a escolha da concentração da solução de HNO₃, esta foi avaliada juntamente com HF, utilizando volumes de 20, 40, 60, 80, 100 e 200 µL. As condições de extração do sistema de ultrassom foram mantidas em 50 °C, 60% da amplitude do ultrassom por 10 min de sonicação e 300 mg de amostra.

Posteriormente, foram feitos experimentos com massa de amostra de 50, 100 e 150 mg, utilizando HNO₃, H₂O₂ 30% e HF. Esse mesmo ensaio foi repetido sem a utilização de HF. As condições de extração foram mantidas em 50 °C, 60% de amplitude e 10 min de sonicação.

Após as extrações, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 3200 rpm e o sobrenadante foi separado para posterior quantificação dos analitos.

3.7.2 Avaliação dos banhos de ultrassom

Para a escolha do sistema de banho de ultrassom a ser utilizado na sequência das otimizações, foram avaliados quatro diferentes banhos. Esses banhos foram mapeados (utilizando papel alumínio)³⁴ de forma a verificar os locais de maior intensidade das ondas ultrassônicas. Os frascos contendo a amostra e a solução extratora foram posicionados nos locais que mostraram a maior intensidade do ultrassom.

Partindo dos ensaios univariados, foram feitas extrações utilizando 150 mg de amostra juntamente com 15 mL de HNO₃, 5 mL de H₂O₂ 30% e 150 µL de HF. A amplitude do ultrassom foi de 100% com aplicação durante 20 min. As extrações foram feitas na menor frequência de cada banho e a temperatura foi avaliada em 40, 60 e 80 °C para todos os sistemas.

Após o estudo dos banhos de ultrassom, foi escolhido o banho que apresentou melhores resultados frente a recuperação dos analitos avaliados. Este banho foi utilizado na sequência das otimizações para os ensaios do planejamento experimental multivariado.

3.8 Planejamento experimental multivariado aplicado para extração assistida por ultrassom

Devido ao elevado número de variáveis a serem estudadas, foram incluídos ensaios multivariados nas otimizações da UAE para a posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb. Os ensaios iniciais do planejamento fatorial multivariado foram feitos utilizando as melhores condições (relacionadas à recuperação dos analitos pela comparação com o método oficial) de solução extratora e massa de amostra avaliadas nos ensaios univariados.

3.8.1 Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}

Inicialmente, foram feitos testes com cinco variáveis independentes: temperatura, amplitude, volume de HF, massa de amostra e tempo de sonicação. Essas variáveis foram incluídas em um delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} , o qual fornece informações em relação aos efeitos das variáveis sobre os resultados obtidos, possibilita avaliar se as variáveis escolhidas são as adequadas ao sistema e, ainda, qual direção irá seguir o próximo planejamento.

Este estudo compreendeu 16 ensaios com 3 repetições no ponto central (ensaios 17, 18 e 19), os quais foram feitos nos sistemas do tipo *cup horn* de 130 e 750 W de potência e 20 kHz de frequência, utilizando 15 mL de HNO_3 com 5 mL de H_2O_2 30%. Na Tabela 7 estão mostradas as variáveis avaliadas neste delineamento, os níveis codificados na matriz e seus respectivos valores.

Após a avaliação dos efeitos entre as variáveis, os resultados obtidos no delineamento fracionado foram utilizados para dar continuidade às otimizações das extrações.

Tabela 7. Variáveis, níveis codificados e seus respectivos valores utilizados no delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} .

Ensaio	Temperatura (°C)	Amplitude (%)	Volume de HF (µL)	Massa (mg)	Tempo (min)
1	40 (-1)	30 (-1)	100 (-1)	100 (-1)	30 (1)
2	80 (1)	30 (-1)	100 (-1)	100 (-1)	10 (-1)
3	40 (-1)	70 (1)	100 (-1)	100 (-1)	10 (-1)
4	80 (1)	70 (1)	100 (-1)	100 (-1)	30 (1)
5	40 (-1)	30 (-1)	200 (1)	100 (-1)	10 (-1)
6	80 (1)	30 (-1)	200 (1)	100 (-1)	30 (1)
7	40 (-1)	70 (1)	200 (1)	100 (-1)	30 (1)
8	80 (1)	70 (1)	200 (1)	100 (-1)	10 (-1)
9	40 (-1)	30 (-1)	100 (-1)	200 (1)	10 (-1)
10	80 (1)	30 (-1)	100 (-1)	200 (1)	30 (1)
11	40 (-1)	70 (1)	100 (-1)	200 (1)	30 (1)
12	80 (1)	70 (1)	100 (-1)	200 (1)	10 (-1)
13	40 (-1)	30 (-1)	200 (1)	200 (1)	30 (1)
14	80 (1)	30 (-1)	200 (1)	200 (1)	10 (-1)
15	40 (-1)	70 (1)	200 (1)	200 (1)	10 (-1)
16	80 (1)	70 (1)	200 (1)	200 (1)	30 (1)
17	60 (0)	50 (0)	150 (0)	150 (0)	20 (0)
18	60 (0)	50 (0)	150 (0)	150 (0)	20 (0)
19	60 (0)	50 (0)	150 (0)	150 (0)	20 (0)

3.8.2 Delineamento fatorial completo 2^3 - avaliação da solução extratora

A partir dos resultados obtidos e do estudo dos efeitos das variáveis do delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} (descrito no item 3.8.1 *Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}*), foi verificada a necessidade da otimização da solução extratora. Nesse sentido, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 utilizando como variáveis volume de HF, concentração de HNO_3 e volume de H_2O_2 . Esse planejamento compreendeu 8 ensaios com 3 replicatas no ponto central (ensaios 9, 10 e 11).

As condições de temperatura, amplitude, massa de amostra e tempo de sonicação utilizadas nessas extrações foram selecionadas com base nos resultados

obtidos no delineamento fatorial fracionado (descrito no item 3.8.1 *Delineamento fatorial fracionado 2⁵⁻¹*). Na Tabela 8 estão mostradas as variáveis avaliadas neste estudo, os níveis codificados na matriz e as respectivas condições utilizadas para a solução extratora. Este estudo foi realizado nos sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* de 130 e 750 W de potência e banho de 330 W, 37 kHz com volume de 9 L (Tabela 2).

Tabela 8. Variáveis, níveis codificados e seus valores correspondentes utilizados no delineamento fatorial fracionado 2³.

Ensaio	Volume de HF (µL)	Concentração de HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)
1	0 (-1)	5 (-1)	0 (-1)
2	250 (1)	5 (-1)	0 (-1)
3	0 (-1)	9 (1)	0 (-1)
4	250 (1)	9 (1)	0 (-1)
5	0 (-1)	5 (-1)	4 (1)
6	250 (1)	5 (-1)	4 (1)
7	0 (-1)	9 (1)	4 (1)
8	250 (1)	9 (1)	4 (1)
9	125 (0)	7 (0)	2 (0)
10	125 (0)	7 (0)	2 (0)
11	125 (0)	7 (0)	2 (0)

3.8.3 Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom

Para verificar a influência da frequência dos banhos de ultrassom na extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de solo, os quatro banhos foram novamente avaliados, porém nas duas frequências de trabalho disponíveis nos equipamentos. As especificações de cada banho de ultrassom avaliado estão mostradas Tabela 2.

Neste estudo, as extrações foram feitas utilizando as condições de temperatura, amplitude, massa de amostra e tempo otimizadas no planejamento fracionado 2⁵⁻¹ (descrito no item 3.8.1 *Delineamento fatorial fracionado 2⁵⁻¹*). As condições de solução extratora foram utilizadas de acordo com as otimizadas no

planejamento fatorial completo 2^3 (descrito no item 3.8.2 *Delineamento fatorial completo 2^3 - avaliação da solução extratora*).

3.8.4 Delineamento composto central rotacional

O delineamento composto central rotacional foi feito para avaliar a reprodutibilidade dos experimentos, bem como elaborar um modelo matemático que pudesse ser utilizado para a obtenção de superfícies de resposta e, a partir desta, determinar as condições otimizadas do sistema em questão.

Nesse contexto, para a realização do DCCR, foi feito um planejamento fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais com 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. As variáveis avaliadas neste estudo foram massa de amostra, tempo de sonicação e amplitude do ultrassom. Como solução extratora, foi utilizada a condição otimizada no planejamento fatorial completo 2^3 (descrito no item 3.8.2 *Delineamento fatorial completo 2^3 - avaliação da solução extratora*).

Para um DCCR com três variáveis a serem otimizadas, o nível codificado para os pontos axiais é de $\pm 1,6818$.⁶⁶ Estas otimizações foram feitas nos sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* de 130 e 750 W de potência e nos banhos 1 e 2 (Tabela 2), utilizando as frequências dos banhos de 35 e 25 kHz, respectivamente.

Na Tabela 9 estão mostradas as variáveis avaliadas neste estudo para os sistemas de banhos e *cup horn*, assim como os níveis codificados na matriz e seus respectivos valores. Cabe destacar que as variáveis massa de amostra e tempo de sonicação apresentam os mesmos valores nos níveis codificados para banho e *cup horn*, porém a amplitude apresenta valores diferenciados para cada sistema, em função das especificações dos equipamentos utilizados.

Tabela 9. Variáveis, níveis codificados e seus valores correspondentes utilizados nos ensaios do DCCR para os sistemas de ultrassom do tipo banho e *cup horn*.

Planejamento	Ensaio	Massa (mg)	Tempo (min)	Amplitude banho (%)	Amplitude <i>cup horn</i> (%)
Fatorial 2 ³	1	60 (-1)	5 (-1)	60 (-1)	50 (-1)
	2	100 (1)	5 (-1)	60 (-1)	50 (-1)
	3	60 (-1)	25 (1)	60 (-1)	50 (-1)
	4	100 (1)	25 (1)	60 (-1)	50 (-1)
	5	60 (-1)	5 (-1)	100 (1)	70 (1)
	6	100 (1)	5 (-1)	100 (1)	70 (1)
	7	60 (-1)	25 (1)	100 (1)	70 (1)
	8	100 (1)	25 (1)	100 (1)	70 (1)
Pontos centrais	9	80 (0)	15 (0)	80 (0)	60 (0)
	10	80 (0)	15 (0)	80 (0)	60 (0)
	11	80 (0)	15 (0)	80 (0)	60 (0)
Pontos axiais	12	46,6 (-1,68)	15 (0)	80 (0)	60 (0)
	13	113,6 (1,68)	15 (0)	80 (0)	60 (0)
	14	80 (0)	1,48 (-1,68)	80 (0)	60 (0)
	15	80 (0)	31,48 (1,68)	80 (0)	60 (0)
	16	80 (0)	15 (0)	46,4 (-1,68)	43,2 (-1,68)
	17	80 (0)	15 (0)	113,6 (1,68)	76,8 (1,68)

Após o DCCR, foi feito o estudo dos efeitos das variáveis e verificado os modelos de segunda ordem obtidos a partir da utilização dos 6 pontos axiais, o que possibilitou avaliar as condições otimizadas pelos gráficos de superfície de resposta. Assim, depois da otimização da UAE para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo, foram feitos experimentos na condição otimizada para verificar a precisão e exatidão do método proposto.

Nesse sentido, foi escolhido um dos sistemas de ultrassom avaliados e o método foi aplicado para as amostras de solo e sedimento, além dos CRMs. As extrações foram feitas com cinco replicatas para as amostras de solo e sedimento e com três replicatas para os CRMs. A determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb foi feita por ICP-MS.

3.9 Avaliação dos resultados

A avaliação e discussão dos resultados foi fundamentada em testes estatísticos. Para a comparação de duas médias foi utilizado o teste *t-Student* (com nível de confiança de 95%) e, quando necessário, foi aplicada a análise da variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Esses testes foram feitos utilizando o *software* GrapPad InStat, versão 3.0, 1997 (GrapPad InStat Software, San Diego, EUA).

A seleção e otimização das variáveis avaliadas no método de UAE foram feitas utilizando planejamento fatorial multivariado nas configurações de design fatorial fracionado 2^{5-1} , design fatorial completo 2^3 e DCCR. Para isso, foi utilizado o *software* StatSoft Statistica Enterprise, versão 10.0, 2010 (StatSoft Statistica Software, Oklahoma, EUA).

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC, considerando 10 medições dos brancos obtidos para cada método, onde: $LOD = 3SD + \text{média do valor dos brancos}$; $LOQ: 10SD + \text{média do valor dos brancos}$.

Na Figura 4, está mostrado um fluxograma dos experimentos envolvendo MAD e UAE como métodos de preparo de amostra.

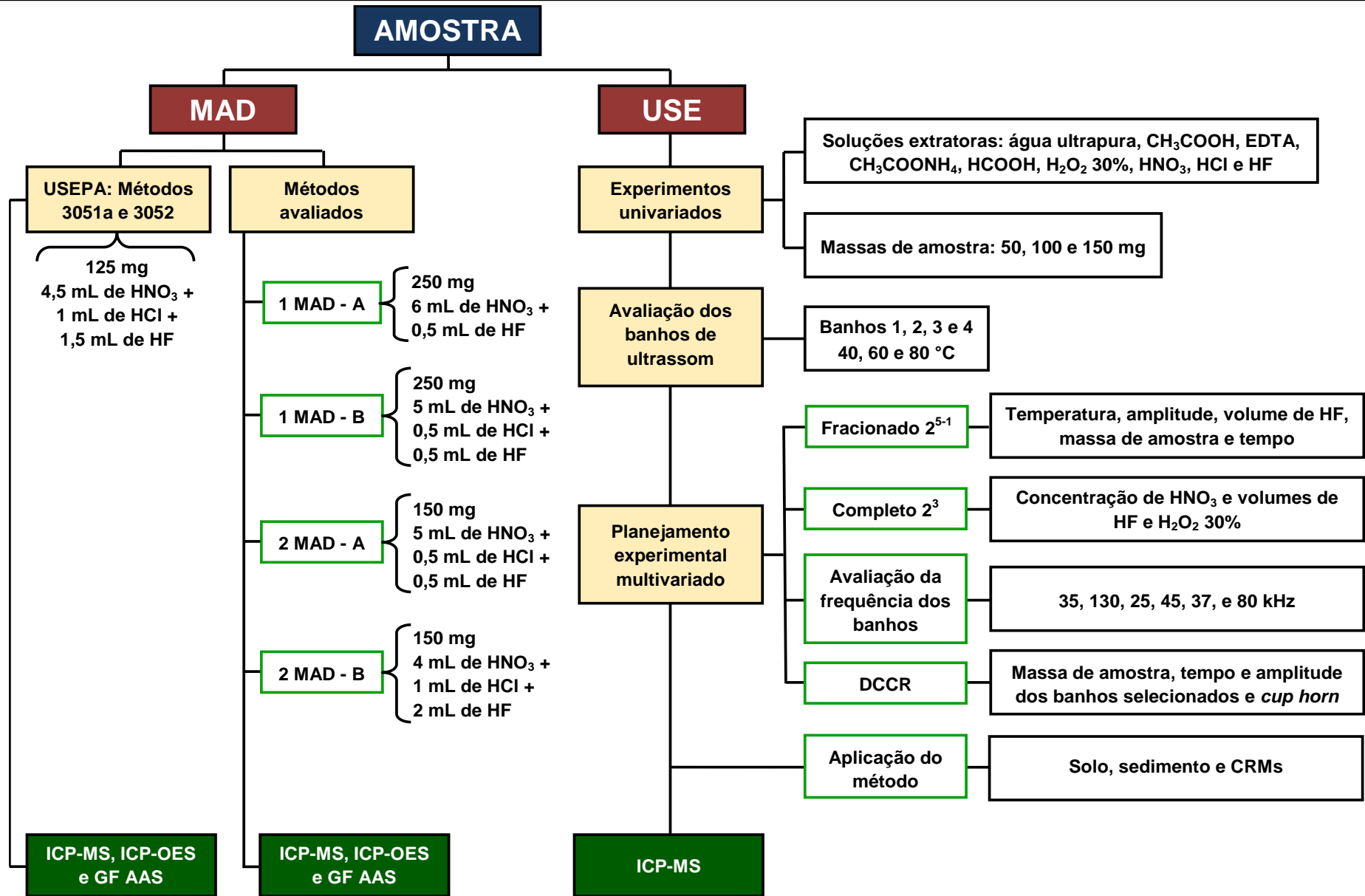


Figura 4. Sequência dos experimentos realizados para o preparo das amostras.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização das amostras

4.1.1 Determinação do diâmetro de partícula

Após os processos de secagem, moagem e peneiramento (descritos no item 3.5 *Pré-tratamento da amostra*), aos quais as amostras de solo e sedimento foram submetidas, o diâmetro de partícula foi determinado com auxílio de um analisador de partículas Mastersizer 2000 (Malvern). É importante destacar que o meio dispersor não deve dissolver o material e deve proporcionar uma dispersão homogênea. Para isso, aproximadamente 50 mg de cada amostra foram dispersos em 30 mL de água e essa mistura foi agitada manualmente para homogeneização.

O dispersante utilizado no reservatório do equipamento, para a introdução das amostras, também foi água. A velocidade de agitação inicial da amostra no equipamento foi de 1500 rpm, sendo reduzida para 500 rpm na etapa de determinação. Os perfis referentes à distribuição volumétrica do tamanho de partícula nas amostras de solo e sedimento, antes da UAE, estão mostrados na Figura 5.

Observando os perfis de distribuição de tamanho de partícula, pode-se verificar que há semelhança entre os diâmetros de partícula para solo e sedimento, os quais apresentam uma maior população de partículas em uma faixa entre 10 e 100 μm .

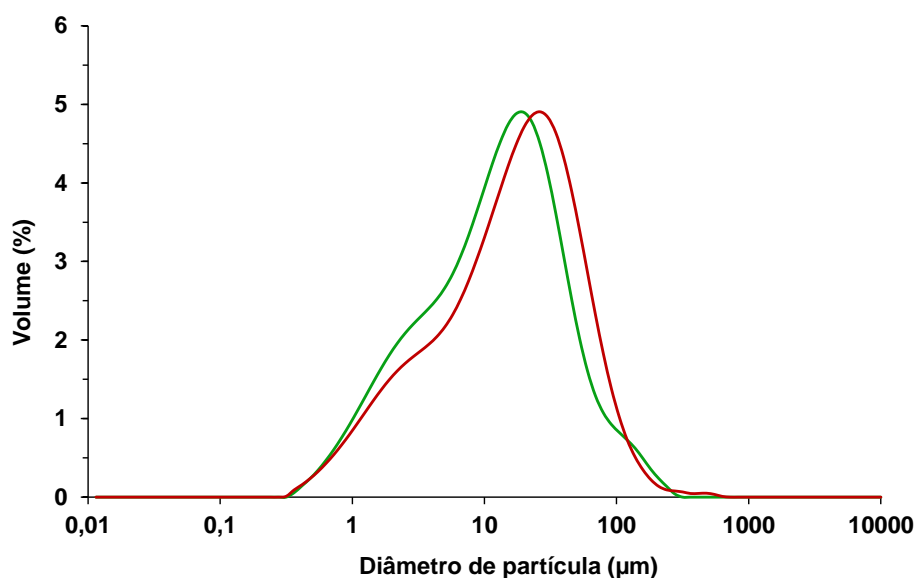


Figura 5. Perfis da distribuição do tamanho de partículas nas amostras de solo (—) e sedimento (—) após os processos de moagem e peneiramento, $n = 5$.

Amostras finamente moídas apresentam maior homogeneidade e, se a amostra cominuída for cuidadosamente misturada, esta pode ser subdividida sem que sua representatividade seja afetada. A redução do tamanho de partícula proporcionada pela moagem, aumenta a relação entre a área superficial e o volume da solução, o que facilita os processos de dissolução, decomposição e, principalmente, extração.²

Utilizando o mesmo equipamento, também foi possível determinar o tamanho médio de 10, 50 e 90% do volume de partículas presentes no meio dispersor. Esses valores estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Determinação do diâmetro de partícula nas amostras de solo e sedimento antes da UAE.

Volume (%)	Solo	Sedimento
	Diâmetro de partícula (μm)	Diâmetro de partícula (μm)
10	2,012	1,789
50	16,03	12,21
90	57,03	46,71

Em relação à utilização de amostras sólidas em processos que empregam ultrassom, há estudos relatando que os efeitos mecânicos da onda ultrassônica, os

quais produzem os fenômenos de superagitação e microjatos, podem agir simultaneamente ou não, dependendo das características da amostra, principalmente em relação a composição da matriz e tamanho de partícula. A forma de interação do ultrassom pode mudar de acordo com a variação no tamanho de partícula durante o processo de sonicação.^{67,68} Além disso, a aplicação de ultrassom ocasiona a dispersão da amostra no meio extrator e a redução do diâmetro de partícula, o que proporciona aumento na eficiência de extração.³²

4.1.2 Determinação do teor de umidade e cinzas

Previamente à etapa de preparo de amostra, os teores de umidade e cinzas foram determinados nas amostras de solo e sedimento, de acordo com as normas ASTM D 2216-98 e D 2974-00.^{63,64} Os resultados dessas determinações estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Teor de umidade e cinzas das amostras de solo e sedimento determinados com base nos métodos ASTM D 2216-98 e D 2974-00.

Amostra	Teor de umidade (%)	Teor de cinzas (%)
Solo	1,49 ± 0,04	87,3 ± 0,6
Sedimento	1,65 ± 0,10	95,0 ± 1,4

Tendo em vista que as amostras de solo e sedimento foram secas a 70 °C por três horas antes dos experimentos, o teor de umidade não foi considerado nos cálculos finais de concentração, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ para todos os analitos. É importante destacar que ambas as amostras apresentam elevado teor de cinzas, fator que pode afetar a sequência analítica e, principalmente, a escolha do método de preparo de amostra.

4.2 Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas

As amostras de solo e sedimento foram decompostas de acordo com os métodos recomendados pela EPA (3051A e 3052), os quais preconizam o uso da decomposição por via úmida assistida por micro-ondas para solo e sedimento, matrizes orgânicas e silicatadas e outras matrizes complexas. Nesses métodos é recomendado o uso de HNO₃, HCl e, ainda, o método 3052 sugere o uso de HF para a decomposição de amostras com alto teor de sílica. O programa de irradiação utilizado para aquecimento no forno de micro-ondas, bem como as condições de massa de amostra e volume dos ácidos utilizados, estão detalhadas no item 3.6.2 *Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas*. A determinação dos analitos para a caracterização das amostras de solo e sedimento foi feita por ICP-MS e ICP OES e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Caracterização elementar das amostras de solo e sedimento após digestão por via úmida assistida por micro-ondas baseada nos métodos 3051A e 3052 da EPA. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.

Analito	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Analito	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ag ^a	0,852 ± 0,030	0,647 ± 0,005	Mn ^b	1497 ± 33	983 ± 38
Al ^b	1,08 ± 0,02*	3,52 ± 0,07*	Mo ^a	1,98 ± 0,08	1,33 ± 0,05
As ^a	10,8 ± 1,8	10,5 ± 1,8	Na ^b	71,1 ± 6,2	7875 ± 85
Ba ^b	34,7 ± 2,6	282 ± 8	Ni ^a	85,3 ± 0,6	47,2 ± 3,2
Bi ^a	0,213 ± 0,006	0,122 ± 0,005	P ^b	921 ± 16	1693 ± 9
Ca ^b	483 ± 98	1,61 ± 0,10*	Pb ^a	17,5 ± 0,2	15,3 ± 0,2
Cd ^a	0,141 ± 0,006	0,121 ± 0,021	S ^b	153 ± 31	270 ± 92
Co ^a	41,0 ± 0,2	35,9 ± 1,0	Sb ^a	0,439 ± 0,014	0,403 ± 0,006
Cr ^a	123 ± 4	252 ± 10	Sn ^a	2,73 ± 0,01	2,13 ± 0,02
Cu ^b	478 ± 2	326 ± 8	Sr ^a	7,45 ± 0,76	131 ± 1
Fe ^b	10,4 ± 0,1*	12,4 ± 0,3*	Ti ^b	2,49 ± 0,03*	2,02 ± 0,05*
K ^b	284 ± 24	2744 ± 83	Tl ^a	0,214 ± 0,008	0,150 ± 0,003
Li ^a	5,96 ± 2,54	18,6 ± 0,5	V ^b	689 ± 4	598 ± 20
Mg ^b	320 ± 40	5551 ± 579	Zn ^b	165 ± 2	174 ± 2

* Valores expressos em porcentagem (%).

Observando os resultados obtidos na caracterização elementar das amostras (Tabela 12), foi verificada a presença de alguns elementos em elevada concentração como, por exemplo, Al, Fe e Ti, os quais se encontram na matriz em níveis de porcentagem.

A formação de um perfil de solo provém da decomposição das rochas causada pelo intemperismo, o qual atua sobre o material de origem, promovendo sua modificação. Os processos de intemperização química, que compreendem a alteração do material de origem a partir de reações químicas, envolvem a dissolução de minerais, a nucleação e o crescimento de novas fases minerais, que caracterizam as diferentes frações do solo. Essas frações são divididas em areia, silte e argila, sendo que cada fração apresenta uma composição mineral diferente. A fração argilosa é composta, basicamente, por aluminossilicatos, designados argilominerais, acompanhados de outros minerais na forma de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, principalmente de Al, Fe e Mn.^{18,69} A elevada concentrações de Al e Fe presente no solo e sedimento é justificada pela composição argilosa das matrizes, tendo como mineral principal a caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), acompanhada de óxidos de ferro (III). Latossolos vermelhos são formados a partir de uma diversidade de materiais de origem e apresentam teores de Fe entre 8 e 18%.²⁰

Outros elementos como Ba, Ca, Cu, K, Mg, Na e P também estão presentes nas amostras em elevadas concentrações. Estes podem ser provenientes da formação geológica, da aplicação de fertilizantes agrícolas minerais e, no caso do sedimento, pela lixiviação ocasionada por fatores climáticos. Sabe-se que a presença desses elementos em concentrações elevadas, incluindo Fe e Al, causam sérias interferências na etapa de determinação elementar por diversas técnicas analíticas, tanto nas que utilizam plasma quanto em técnicas de espectrometria de emissão e absorção atômica.^{46-48,70}

Em relação aos metais considerados tóxicos, como As, Cd, Cr, Ni e Pb, estes também estão presentes nas amostras estudadas e, com exceção do Cd, em concentrações acima de $10 \mu\text{g g}^{-1}$. Como mencionado anteriormente (item 2.2 *Contaminação de solo e sedimento por elementos tóxicos*), o aumento anormal da concentração de metais tóxicos em solos de agricultura, pode ser proveniente da deposição atmosférica, de resíduos urbanos e industriais, fertilizantes e corretivos agrícolas, da aplicação de agrotóxicos e, também, da irrigação com água contaminada.

Comparando os resultados obtidos na determinação dos analitos no solo e no sedimento, foi observado que a concentração de alguns elementos é muito parecida entre as amostras. Isso pode ser explicado pelas amostras serem provenientes de regiões próximas, que apresentam as mesmas características relacionadas à formação rochosa. A presença de Ca, K, Mg, Na e P em elevada concentração no sedimento, quando comparado com a amostra de solo, é justificada pela facilidade com que esses elementos são lixiviados da superfície do solo pela ação das chuvas.²¹

Como a proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de UAE para a determinação de elementos tóxicos, como As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento, houve a necessidade de avaliar a exatidão dos métodos de comparação (EPA). Assim, o mesmo procedimento de decomposição por MAD, baseado nos métodos da EPA, foi aplicado aos CRMs NIST 2709 (San Joaquin Soil) e BCR 320 (River Sediment). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de As, Cd, Cr, Ni e Pb nos CRMs NIST 2709 e BCR 320 após MAD. Determinações feitas por ICP-MS, n = 3.

Analito	NIST 2709 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		BCR 320 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Valor encontrado	Valor certificado	Valor encontrado	Valor certificado
As	17,6 \pm 0,8	17,7 \pm 0,8	75,2 \pm 3,6	76,7 \pm 3,4
Cd	0,333 \pm 0,005	0,38 \pm 0,001	0,476 \pm 0,033	0,533 \pm 0,026
Cr	124 \pm 5	130 \pm 4	124 \pm 8	138 \pm 7
Ni	79,6 \pm 6,2	88 \pm 5	72,4 \pm 1,9	75,2 \pm 1,4
Pb	17,1 \pm 1,3	18,9 \pm 0,5	40,1 \pm 1,6	42,3 \pm 1,6

Os valores encontrados na quantificação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nos CRMs utilizados, não apresentaram diferença significativa quando comparados com os valores certificados (95% de confiança, teste *t-student*).

Os resultados da determinação de Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de solo e sedimento, decompostos por MAD e quantificadas por ICP-MS, foram adotados como referência para comparação com os resultados obtidos nos procedimentos envolvendo a UAE. Entretanto, a determinação de As por ICP-MS em decomposições que utilizaram HCl foi dificultada em função da formação do íon

poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, devido ao excesso de Cl^- no digerido, causando interferência isobárica no isótopo de ^{75}As .⁷¹

A interferência causada pela presença de Cl^- no ICP-MS também pode ser verificada no isótopo de ^{51}V , que é sobreposto pelo íon poliatômico $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$.⁷¹ O resultado para determinação de V por ICP-MS apresentou diferença significativa (teste *t-student*) quando comparado com o resultado obtido por ICP OES. Nesse sentido, os valores de referência para As foram obtidos por GF AAS, utilizando os digeridos da decomposição por via úmida, conforme descrito no item 4.3 *Quantificação de As por GF AAS*.

4.2.1 Avaliação de métodos de decomposição por via úmida de acordo com o método 3052 da EPA

Com objetivo de reduzir o volume de ácido e/ou aumentar a massa de amostra na decomposição de solo e sedimento, foram avaliados diferentes métodos de acordo com o método 3052 da EPA. As decomposições foram feitas utilizando HNO_3 , HCl e HF em diferentes proporções e massa de amostra de 150 e 250 mg. As proporções dos ácidos e massa de amostra utilizadas para cada decomposição avaliada estão mostradas na Tabela 5. O programa de irradiação utilizado no forno de micro-ondas está detalhado na Tabela 4. A determinação dos analitos foi feita por ICP OES e ICP-MS e estão mostradas nas Tabelas 14 e 15 para solo e sedimento, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos para a caracterização elementar da amostra de solo (Tabela 14), foi verificado que a concentração dos analitos apresentou variações quando diferentes proporções de ácido e massa de amostra foram avaliadas. O aumento da massa de amostra de 125 mg, sugerida no método 3052, para 250 mg, dificultou a obtenção de uma solução límpida do digerido (Figura 6a e 6b).

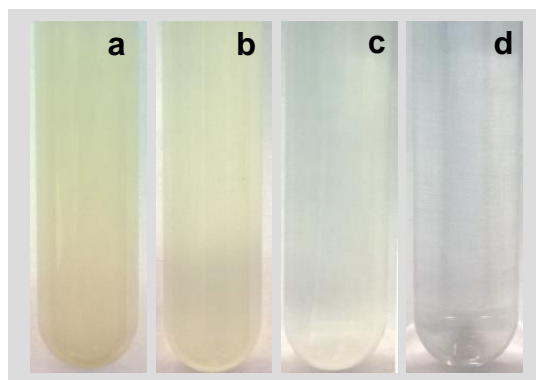


Figura 6. Métodos de decomposição avaliados para amostra de solo. (a) 1 MAD - A, (b) 1 MAD - B, (c) 2 MAD - A e (d) 2 MAD - B.

De maneira geral e como era esperado, quando a massa de amostra foi reduzida de 250 para 150 mg e aumentado o volume de ácido, foi obtido um digerido com aspecto mais límpido (Figura 6c e 6d). Os elementos presentes na amostra em elevada concentração como, por exemplo, Al, Ca, Fe, Mg e Ti, apresentaram valores discrepantes frente às diferentes decomposições mostradas (1 MAD - A e B e 2 MAD - A e B). Com excessão de Al e Ti, os elementos Ca, Fe e Mg mostraram redução na concentração quando foi utilizada menor massa de amostra. O aumento da concentração de Al e Ti, com a redução da massa de amostra, pode ser explicado pelo aumento da concentração de HCl na decomposição, o qual favorece a formação de clorocomplexos solúveis desses metais.

Observando a Tabela 14 e comparando os métodos 1 MAD - B e 2 MAD - A, os quais apresentam a mesma proporção de ácido, porém diferentes massas de amostras (250 e 150 mg, respectivamente), foi observado que no método 2 MAD - A a concentração de alguns elementos, como Al, Mn e Ti, foi maior que aqueles obtidos pelo método 1 MAD - B. Por outro lado, elementos como Ba, Ca, Fe, K, Mg e Na mostraram concentração reduzida. Isso pode ter sido ocasionada por interferências na etapa de determinação. Essas interferências podem ter sido provocadas por efeitos de matriz, ocasionando um incremento na concentração desses elementos, devido a digestão incompleta da amostra obtida pelo método 1 MAD - B.

Tabela 14. Caracterização elementar das amostras de solo após avaliação de diferentes métodos de decomposição. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.

Analito	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	1 MAD - A	1 MAD - B	2 MAD - A	2 MAD - B	EPA*
Ag ^a	0,725 ± 0,004	0,882 ± 0,054	0,878 ± 0,042	1,32 ± 0,08	0,852 ± 0,030
Al ^b	0,148 ± 0,06**	0,153 ± 0,03**	0,268 ± 0,08**	1,19 ± 0,03**	1,08 ± 0,02**
As ^a	6,05 ± 0,07	8,96 ± 1,31	12,0 ± 0,2	11,9 ± 2,4	10,8 ± 1,8
Ba ^b	71,0 ± 4,0	61 ± 3,0	53,7 ± 4,0	49,7 ± 4,0	34,7 ± 2,6
Bi ^a	0,193 ± 0,020	0,209 ± 0,006	0,219 ± 0,005	0,222 ± 0,009	0,213 ± 0,006
Ca ^b	2058 ± 194	1287 ± 44	1015 ± 117	858 ± 133	483 ± 98
Cd ^a	0,159 ± 0,011	0,187 ± 0,014	0,176 ± 0,016	0,264 ± 0,010	0,141 ± 0,006
Co ^a	41,2 ± 0,2	41,2 ± 0,9	41,6 ± 0,3	39,3 ± 0,5	41,0 ± 0,2
Cr ^a	135 ± 2	137 ± 1	125 ± 3	99,1 ± 3,3	123 ± 4
Cu ^b	422 ± 26	335 ± 8,6	355 ± 5	472 ± 0,96	478 ± 2
Fe ^b	16,7 ± 0,4**	14,5 ± 0,7**	11,6 ± 0,8**	10,9 ± 0,4**	10,4 ± 0,1**
K ^b	624 ± 19	512 ± 17	404 ± 105	694 ± 129	284 ± 24
Li ^a	14,5 ± 0,1	13,6 ± 6,4	6,70 ± 3,53	2,22 ± 1,25	5,96 ± 2,54
Mg ^b	626 ± 29	617 ± 47	355 ± 137	380 ± 18,6	320 ± 40
Mn ^b	1589 ± 122	1561 ± 74	1660 ± 26	1511 ± 84	1497 ± 33
Mo ^a	1,52 ± 0,01	1,73 ± 0,08	1,96 ± 0,09	2,03 ± 0,02	1,98 ± 0,08
Na ^b	101 ± 12	67,2 ± 6,4	46 ± 1,2	86,6 ± 2,73	71,1 ± 6,2
Ni ^a	88,9 ± 2,0	89,7 ± 0,2	89,8 ± 0,3	86,9 ± 2,5	85,3 ± 0,6
Pb ^a	18,2 ± 0,3	18,5 ± 0,7	19,1 ± 0,5	17,3 ± 0,5	17,5 ± 0,2
Sb ^a	0,353 ± 0,015	0,374 ± 0,003	0,460 ± 0,023	0,480 ± 0,016	0,439 ± 0,014
Sn ^a	2,33 ± 0,12	2,57 ± 0,03	2,85 ± 0,13	3,26 ± 0,16	2,73 ± 0,01
Sr ^a	11,3 ± 0,1	11,8 ± 3,0	11,5 ± 2,5	9,22 ± 0,57	7,45 ± 0,76
Ti ^b	1,13 ± 0,02**	1,65 ± 0,15**	2,25 ± 0,05**	2,44 ± 0,02**	2,49 ± 0,03*
Tl ^a	0,208 ± 0,011	0,209 ± 0,020	0,229 ± 0,005	0,181 ± 0,002	0,214 ± 0,008
V ^b	634 ± 26	608 ± 27	655 ± 22	676 ± 5,6	689 ± 4
Zn ^b	162 ± 11	171 ± 3	154 ± 4	150 ± 1	165 ± 2

* Resultados obtidos por MAD de acordo com método 3052 da EPA.

** Valores expressos em porcentagem (%).

O método 1 MAD - A, foi aplicado somente para a amostra de solo, utilizando HNO_3 e HF. Esse método foi feito para avaliar se a recuperação de As era alterada sem o uso de HCl, quando determinado por ICP-MS. O resultado obtido pelo método 1 MAD - A foi comparado com aqueles obtidos pelo método 3052 da EPA e apresentaram diferença significativa (teste *t-Student*). A concentração de As na amostra, após decomposição pelo método 1 MAD - A, foi inferior ao determinado pelo método da EPA. Isso pode ser justificado pelo reduzido volume de HF utilizado (0,5 mL) para uma maior massa de amostra (250 mg), não sendo suficiente para transferir o analito da matriz para a solução. Os resultados obtidos para As pelos métodos 1 MAD - B, 2 MAD - A e 2 MAD - B, não apresentaram diferença significativa em relação ao método EPA.

O uso elevado de HF na etapa de preparo de amostra dificulta a determinação por ICP OES e ICP-MS, principalmente para elementos em baixa concentração, pois esse ácido reage facilmente com materiais silicatados, o que pode causar danos em nebulizadores, câmaras de nebulização, tochas e injetores constituídos desse material.

A concentração de Cd em todos os métodos avaliados apresentaram diferença significativa (ANOVA) quando comparados com o método EPA. O mesmo comportamento foi observado para Cr, porém exceto para o método 2 MAD - A, o qual apresentou valores concordantes com o método de comparação (EPA).

Para Ni, não houve diferença significativa (ANOVA) entre os métodos avaliados e o método da EPA. Esse comportamento também foi observado para Pb, exceto para o método 2 MAD - A, onde a concentração foi inferior aos outros métodos.

Os métodos de decomposição avaliados para a amostra de solo, também foram avaliados para a amostra de sedimento, com exceção do método 1 MAD - A (Tabela 15). Para a amostra de sedimento, os resultados apresentaram concentração semelhante entre os métodos avaliados, exceto para Al, K, Mg e Na, os quais mostraram aumento na concentração com o aumento da proporção ácida e redução na massa de amostra. Na Figura 7 é mostrado o aspecto da solução dos digeridos para a amostra de sedimento.

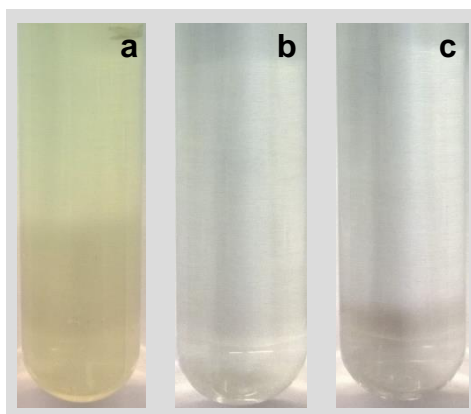


Figura 7. Métodos de decomposição avaliados para amostra de sedimento. (a) 1 MAD - B, (b) 2 MAD - A e (c) 2 MAD - B.

Observando o aspecto das soluções provenientes da decomposição de sedimento, foi possível verificar que o método 1 MAD - B (Figura 7a) não apresentou uma solução límpida, devido a decomposição parcial da amostra. Como esperado, quando a digestão foi feita nas mesmas condições que o método 1 MAD - B, porém reduzindo a massa de amostra de 250 mg para 150 mg (2 MAD - A), foi obtido uma solução límpida (Figura 7b).

Os resultados obtidos pelos métodos 2 MAD - A e 2 MAD - B, com menor massa de amostra (150 mg), apresentaram aumento na concentração de Al, K, Mg e Na, em relação ao método 1 MAD - B. Em relação à concentração de As, Cr, Ni e Pb no sedimento, não foi observada diferença significativa (ANOVA) quando comparados com o método 3052 da EPA. A concentração de Cd obtida pelo método 2 MAD - B apresentou diferença significativa (ANOVA) entre o método da EPA.

Tabela 15. Caracterização elementar das amostras de sedimento após avaliação de diferentes métodos de decomposição. Determinações feitas por (a) ICP-MS e (b) ICP OES, n = 3.

Analito	Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	1 MAD – B	2 MAD – A	2 MAD – B	EPA*
Ag ^a	0,610 ± 0,006	0,619 ± 0,048	0,972 ± 0,015	0,647 ± 0,005
Al ^b	0,589 ± 0,04**	1,59 ± 0,01**	3,48 ± 0,36**	3,52 ± 0,07**
As ^a	10,7 ± 1,1	10,8 ± 0,2	11,7 ± 2,8	10,5 ± 1,8
Ba ^b	299 ± 13	305 ± 4,0	232 ± 25	282 ± 8
Bi ^a	0,117 ± 0,003	0,123 ± 0,008	0,119 ± 0,005	0,122 ± 0,005
Ca ^b	2,28 ± 0,05**	2,33 ± 0,08**	1,54 ± 0,03**	1,61 ± 0,10**
Cd ^a	0,140 ± 0,007	0,131 ± 0,011	0,193 ± 0,008	0,121 ± 0,021
Co ^a	35,8 ± 1,3	35,4 ± 0,7	33,7 ± 0,7	35,9 ± 1,0
Cr ^a	255 ± 8	234 ± 4	236 ± 9	252 ± 10
Cu ^b	208 ± 6	211 ± 11	317 ± 8	326 ± 8
Fe ^b	12,5 ± 0,3**	12,4 ± 0,2**	11,8 ± 1,2	12,4 ± 0,3**
K ^b	1092 ± 95	1498 ± 49	2457 ± 853	2744 ± 83
Li ^a	17,2 ± 0,4	17,9 ± 0,4	17,4 ± 0,4	18,6 ± 0,5
Mg ^b	2691 ± 165	3246 ± 111	5557 ± 504	5551 ± 579
Mn ^b	1014 ± 21	1027 ± 4	952 ± 14	983 ± 38
Mo ^a	1,19 ± 0,04	1,32 ± 0,10	1,59 ± 0,29	1,33 ± 0,05
Na ^b	5580 ± 187	5836 ± 116	7447 ± 318	7875 ± 85
Ni ^a	47,8 ± 1,7	46,4 ± 2,8	46,6 ± 2,2	47,2 ± 3,2
Pb ^a	16,0 ± 0,4	14,9 ± 0,5	14,7 ± 0,2	15,3 ± 0,2
Sb ^a	0,377 ± 0,008	0,446 ± 0,040	0,449 ± 0,018	0,403 ± 0,006
Sn ^a	1,75 ± 0,01	2,04 ± 0,06	2,30 ± 0,03	2,13 ± 0,02
Sr ^a	142 ± 7	134 ± 4	115 ± 7	131 ± 1
Ti ^b	1,65 ± 0,09**	1,83 ± 0,08**	2,02 ± 0,02**	2,02 ± 0,05**
Tl ^a	0,147 ± 0,006	0,153 ± 0,011	0,125 ± 0,002	0,150 ± 0,003
V ^b	547 ± 24	552 ± 7	594 ± 3,9	598 ± 20
Zn ^b	174 ± 1	162 ± 4	173 ± 7	174 ± 2

* Resultados obtidos por MAD de acordo com método 3052 da EPA.

** Valores expressos em percentagem (%).

Após o estudo dos métodos de decomposição (1 MAD - A, 1 MAD - B, 2 MAD - A, 2 MAD - B e EPA 3052), foi possível verificar a dificuldade na etapa de preparo de amostra para matrizes contendo alto teor de sílica, como é o caso das amostras de solo e sedimento utilizadas neste trabalho. Cabe destacar, que para a decomposição total desse tipo de matriz, é necessário o uso de elevados volumes de ácidos concentrados, bem como misturas ácidas e tempo prolongado para completa decomposição da amostra. A utilização de elevada quantidade de ácido no preparo da amostra dificulta a etapa de determinação dos analitos por técnicas espectrométricas, como ICP OES e ICP-MS, podendo causar diversas interferências. Para contornar essas interferências, são necessárias diluições excessivas do digerido de forma a reduzir a concentração final do ácido a ser introduzido nos equipamentos. Diluindo o digerido, conseqüentemente, se reduz a concentração dos analitos na solução, dificultando a quantificação de elementos que estão presentes na amostra em baixa concentração.

Nesse sentido, para a comparação com os resultados obtidos pela UAE, foi utilizado o método de decomposição feito de acordo com a EPA, pois os digeridos apresentaram decomposição completa, garantido total degradação da matriz.

4.3 Determinação de As por GF AAS

Como mencionado anteriormente, pela dificuldade na determinação de As por ICP-MS e pela necessidade de um valor de comparação para os resultados obtidos na UAE, a determinação de As foi feita por GF AAS.

Nesse sentido, o programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de As foi estabelecido comparando as curvas de pirólise e atomização da solução de referência e da amostra.

Dessa maneira, foi utilizada a maior temperatura de pirólise possível, desde que não houvesse perda significativa do analito durante esta etapa, tanto para amostra quanto para a solução de referência. A perda de analito durante a pirólise foi evidenciada pela redução da absorbância integrada, quando comparada com os sinais analíticos obtidos em temperaturas inferiores. Por outro lado, foi utilizada a menor temperatura de atomização, desde que esta apresentasse integração

completa do sinal analítico e as temperaturas seguintes não apresentassem diferença significativa entre os valores de absorvância integrada, evitando também desgaste do tubo e plataforma de grafite.

4.3.1 Curvas de pirólise a atomização

Para a construção das curvas de pirólise e atomização para As (Figuras 8 e 9), foi monitorado o comprimento de onda de 197,2 nm. O tempo de 50 s foi escolhido para a etapa de pirólise, enquanto que a atomização foi feita por 10 s. A temperatura de pirólise e atomização das amostras de solo e sedimento foram estabelecidas utilizando 20 µL do digerido e 1 ng de As para a solução de referência, ambas com 5 µg de Pd. Todas as soluções foram pipetadas diretamente na plataforma de grafite.

As curvas de pirólise foram obtidas variando a temperatura entre 900 e 1600 °C para amostra e solução de referência. A temperatura de atomização utilizada para a construção da curva de pirólise foi de 2100 °C, a qual é sugerida pelo fabricante. A fim de contornar as interferências provocadas pela complexidade da matriz e, conseqüentemente, reduzir o sinal de fundo (background - BG), foi necessário o uso de hidrogênio como gás adicional na etapa de pirólise. A adição de hidrogênio no tubo de grafite auxilia na redução do modificador químico Pd a sua forma metálica (um processo desejável para aumentar sua eficiência como modificador), na eliminação de interferentes da matriz, facilitando assim, a atomização do analito.⁷²

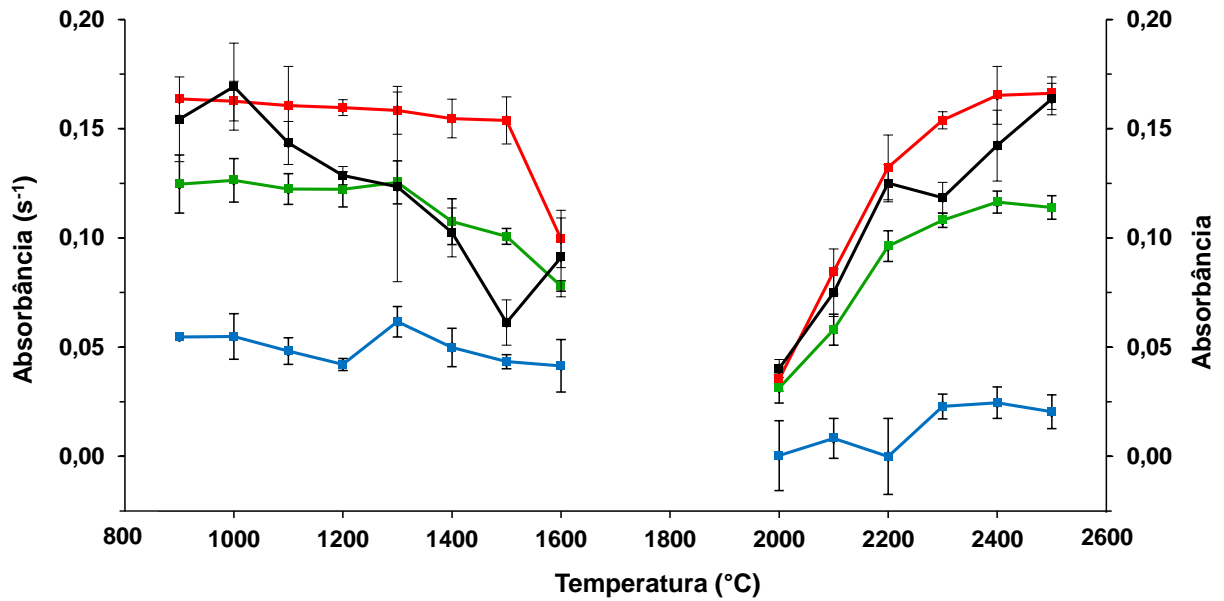


Figura 8. Curvas de pirólise e atomização para As: solo (—) utilizando 20 μL do digerido; solução de referência (—) contendo 1 ng de As; sinal de fundo para amostra de solo (—) e sinal de fundo para a solução de referência (—).

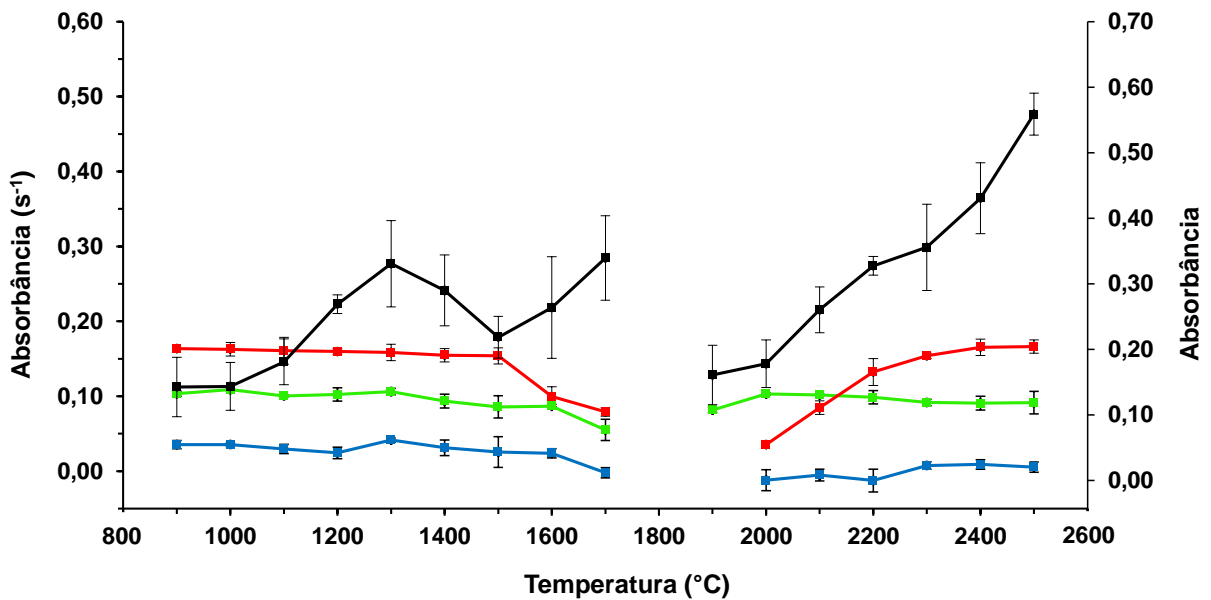


Figura 9. Curvas de pirólise e atomização para As: sedimento (—) utilizando 20 μL do digerido; solução de referência (—) contendo 1 ng de As; sinal de fundo para amostra de sedimento (—) e sinal de fundo para a solução de referência (—).

Na temperatura de atomização de 2100 °C (utilizada na construção da curva de pirólise), o sinal analítico para As foi totalmente integrado, tanto para a amostra quanto para a solução de referência. Assim, foi estabelecida a temperatura de 1200 °C como adequada para pirólise, tendo em vista que, nesta temperatura, não ocorreram perdas significativas de analito. Perdas de analito foram evidenciadas para ambas as curvas quando utilizadas temperaturas de pirólise superiores a 1400 °C.

Depois de construídas as curvas de pirólise, foram estabelecidas as curvas de atomização, variando a temperatura entre 2000 e 2500 °C para solo e solução de referência e entre 1900 e 2500 °C para a amostra de sedimento (Figuras 8 e 9). A temperatura de 2400 °C foi escolhida para ambas as amostras e solução de referência, devido ao maior sinal analítico e integração total do sinal do analito.

Com base nas curvas de pirólise e atomização para As, foi estabelecido o programa de aquecimento descrito na Tabela 16. Na Figura 10 podem ser observados os perfis dos sinais analíticos para As, bem como os respectivos sinais de fundo, para solo e sedimento.

Tabela 16. Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para a determinação de As em solo, sedimento e CRMs.

Etapa	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Vazão de gás (L min ⁻¹)	Gás
Secagem	150	5	50	2	Ar
Pirólise	1200	50	50	2 + 0,5	Ar + H ₂
Auto-Zero	1200	0	6	0	-
Atomização	2400	3000	10	0	-
Limpeza	2500	3000	5	2	Ar

Após a obtenção das curvas de pirólise e atomização, foi feita a calibração do equipamento, com massa de As entre 500 e 1500 pg ($R^2 = 0,991$). A concentração de As determinada nas amostras de solo e sedimento depois da decomposição por via úmida utilizando o método EPA foi de $9,58 \pm 0,51$ e $9,55 \pm 0,49 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O LOQ (10σ , $n = 10$) para As foi de $3,5 \mu\text{g g}^{-1}$.

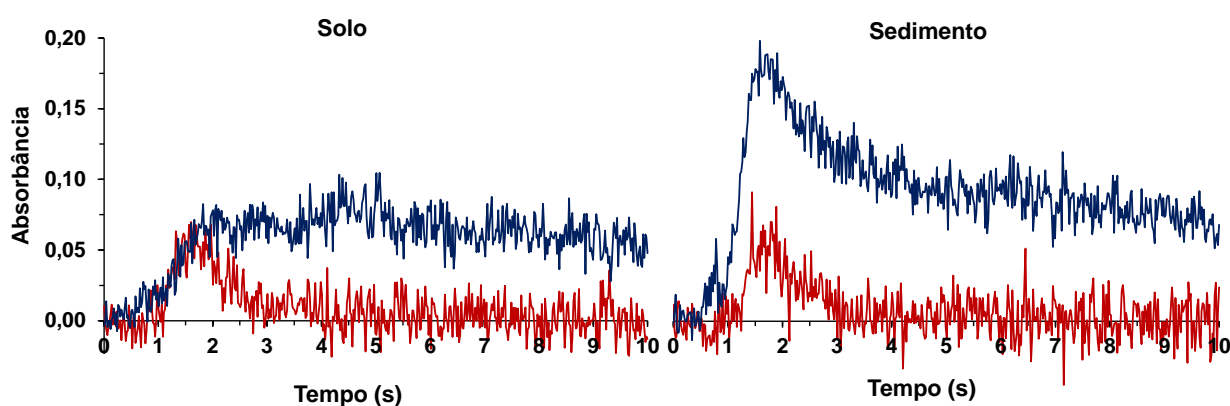


Figura 10. Perfil do sinal de As para solo e sedimento. — Sinal analítico para As, — Sinal de fundo. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos na determinação de As por GF AAS e ICP-MS nas amostras de solo e sedimento não apresentaram diferença significativa entre as duas técnicas utilizadas. Os valores de desvio padrão relativo (RSD) para a determinação de As por ICP-MS foi de cerca de 17%, enquanto que para GF AAS os valores de RSD foram da ordem de 5% para ambas amostras. Assim, os resultados obtidos para a determinação de As por GF AAS, por apresentarem menores valores de RSD, foram utilizados para comparação com os resultados obtidos pela UAE.

4.4 Extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento

A proposta deste trabalho foi desenvolver um método de preparo de amostra fundamentado na UAE para subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento. Nesse sentido, foram utilizados sistemas de ultrassom do tipo banho, *cup horn* e sonda. Inicialmente, foram feitos experimentos univariados, os quais foram aplicados com o objetivo de verificar quais variáveis apresentavam maior influência nas extrações. Em seguida, foi feita uma avaliação multivariada, empregando três delineamentos fatoriais (descritos no item 3.8 *Planejamento experimental multivariado aplicado para extração assistida por ultrassom*).

Os valores considerados como referência para a extração, foram os determinados por ICP-MS (Cd, Cr, Ni e Pb) e GF AAS (As) a partir da decomposição das amostras por MAD pelo método da EPA. Cabe salientar, que a concentração de

As, Cd, Cr, Ni e Pb considerada nas extrações, corresponde a concentração total dos analitos presente na amostra e não a fração solúvel desses elementos no extrato.

4.4.1 Ensaios univariados para avaliação da solução extratora

A utilização do ultrassom tem sido estudada como uma alternativa para processos de extração de metais em amostras sólidas com o objetivo de reduzir tempo de extração e consumo de reagentes. Os experimentos univariados realizados no início deste estudo para avaliação da solução extratora, foram feitos de acordo com trabalhos publicados na literatura,^{50,55,61,73,74} bem como as condições de amplitude, temperatura e tempo de sonicação.^{55,61}

Nesse sentido, foram feitas extrações utilizando as soluções extratoras descritas na Tabela 6 com 300 mg de amostra, temperatura de 50 °C e 60% da amplitude por 10 min. Os frascos contendo a amostra e a solução extratora foram submetidas aos sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* e banho, como descritos no item 3.7.1 *Experimentos univariados para extração assistida por ultrassom*.

De acordo com os resultados obtidos nos experimentos da solução extratora, com exceção das soluções de HNO₃ e H₂O₂, os quais apresentaram recuperação para As, Cd e Pb entre 5 e 40%, as demais soluções avaliadas apresentaram recuperações inferiores a 20% para esses elementos. Partindo desses resultados foi verificada a necessidade do uso de ácidos fortes, como HNO₃, para a extração total dos analitos. Nesse sentido, inicialmente foram estudadas soluções diluídas de HNO₃ com concentração entre 1 e 5 mol L⁻¹. Os resultados obtidos para essas extrações estão mostrados na Figura 11. Foi verificado um aumento na recuperação de As, Cd e Pb com o aumento da concentração de HNO₃, sendo que Cd apresentou maior recuperação em relação aos demais analitos.

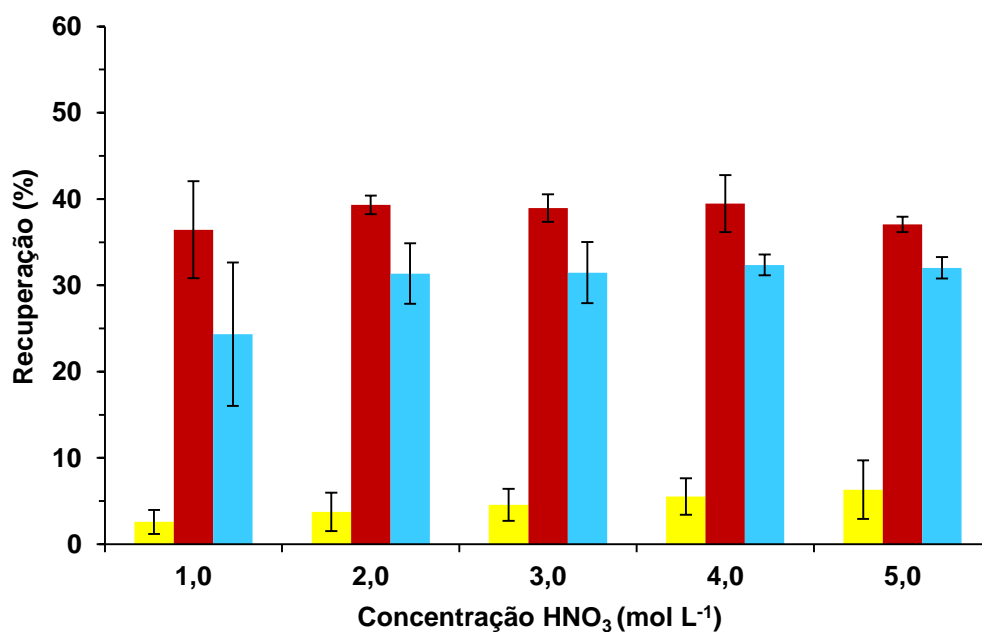


Figura 11. Avaliação da concentração de HNO₃, utilizando 300 mg de amostra, 50 °C, 60% de amplitude com 10 min de sonicação para extração de As (■), Cd (■) e Pb (■).

Neste ensaio foi possível verificar que, para concentrações de HNO₃ entre 2 e 5 mol L⁻¹, não houve melhora significativa na extração de Cd e Pb. Assim, a solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi escolhida para o próximo experimento.

Com o objetivo de melhorar a extração dos analitos, a solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi avaliada com volumes crescentes de HF. Este ensaio foi feito no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* e as condições para extração foram mantidas em 50 °C, 60% da amplitude por 10 min de sonicação com 300 mg de amostra. Os resultados estão mostrados na Figura 12.

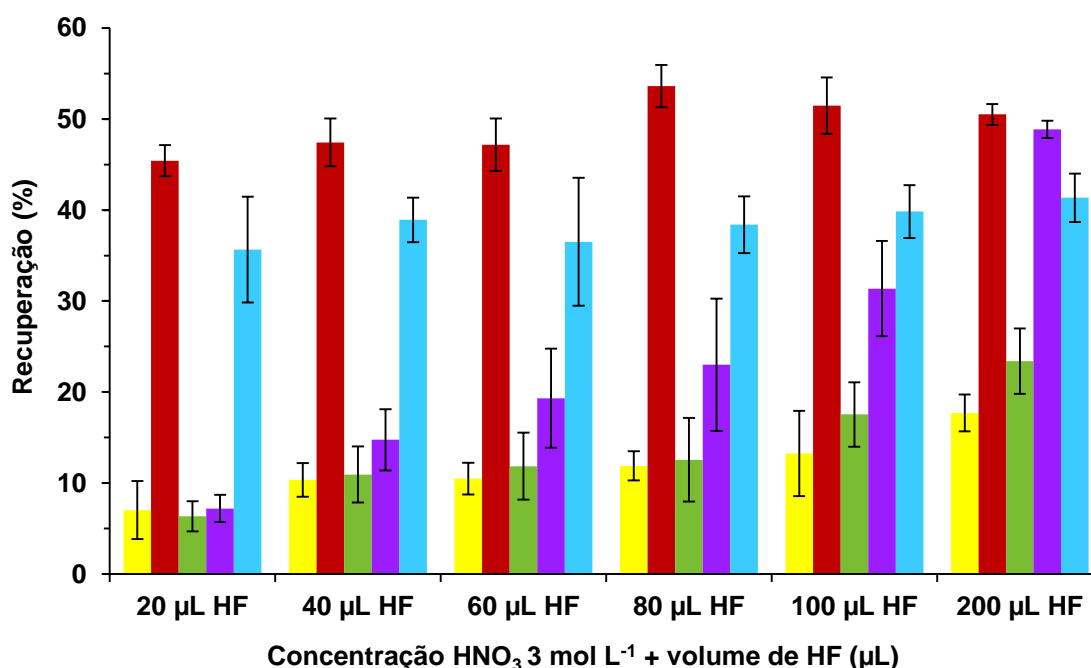


Figura 12. Avaliação da solução de HNO_3 3 mol L^{-1} com variação no volume de HF para as extrações de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■), utilizando 300 mg de amostra, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 60% de amplitude com 10 min de sonicação.

Como mostrado na Figura 12, foi verificado que com a adição de HF, houve um aumento significativo e crescente na recuperação dos analitos, de acordo com o aumento do volume de HF, quando comparado com as extrações sem o uso de HF. Além disso, foi possível a extração de Cr e Ni, os quais não haviam sido extraídos nos ensaios anteriores.

Conforme mencionado anteriormente, nos ensaios iniciais onde as soluções descritas na Tabela 6 foram avaliadas, a utilização da solução de H_2O_2 30% proporcionou recuperações para As, Cd e Pb entre 5 e 40%. Nesse sentido, após a avaliação do uso concomitante de HF na solução extratora, foram feitos ensaios utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} com H_2O_2 30% e 100 µL de HF, variando a massa de amostra (50, 100 e 150 mg) (Figura 13). Cabe destacar, que as mesmas condições para extração foram mantidas ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, 60% de amplitude e 10 min de sonicação) e estas foram feitas no sistema *cup horn*.

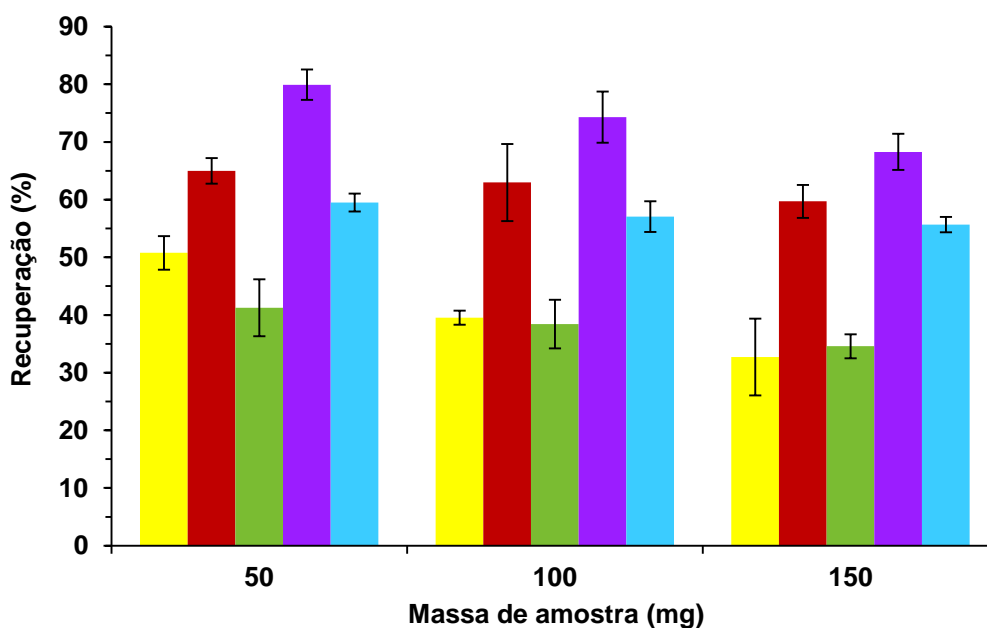


Figura 13. Ensaio utilizando 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} , 5 mL de H_2O_2 30% e 100 μL de HF com variação na massa de amostra para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo.

De acordo com a Figura 13, é possível observar que as recuperações dos analitos apresentaram um aumento significativo em relação ao experimento anterior (300 mg de amostra, HNO_3 3 mol L^{-1} , 100 μL de HF e sem o uso de H_2O_2 30%). Foi verificado que a recuperação de As, Cd, Cr e Ni aumenta com a diminuição da massa de amostra. Por outro lado, Pb não apresenta variação significativa na recuperação com a variação da massa. Utilizando 50 mg de amostra, a recuperação para As, Cd, Cr, Ni e Pb, foi cerca de 50, 65, 40, 80 e 60%, respectivamente.

Esse mesmo ensaio foi repetido, utilizando HNO_3 e H_2O_2 com variação da massa de amostra, porém, sem a utilização de HF. Os resultados para recuperação dos analitos nesse experimento estão mostrados na Figura 14.

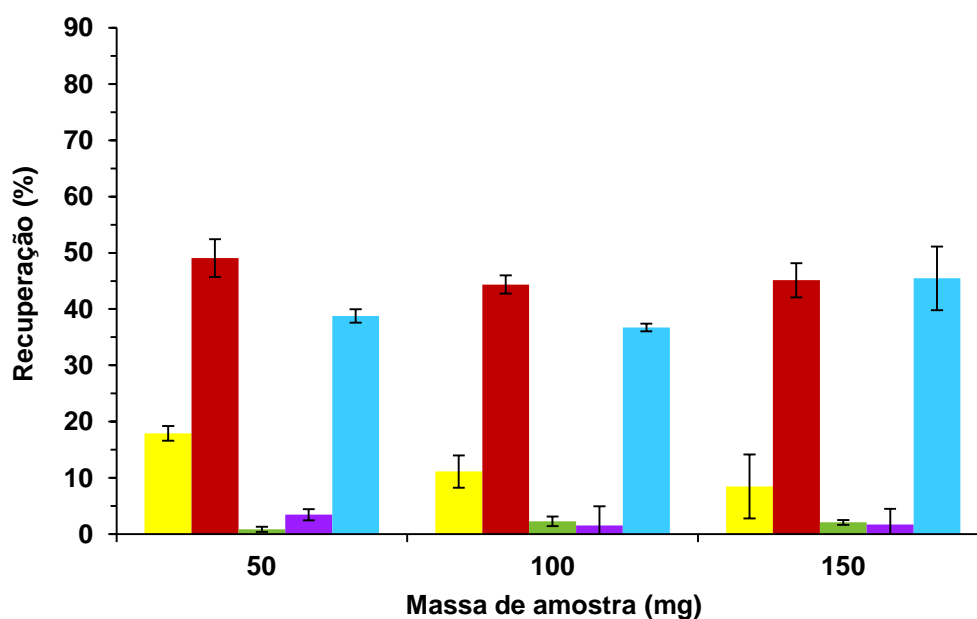


Figura 14. Ensaio utilizando 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e 5 mL de H_2O_2 30% com variação na massa de amostra para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo.

É possível verificar claramente a influência do HF nas extrações dos analitos, principalmente para As, Cr e Ni. Sem o uso de HF, a recuperação para Cr e Ni foi inferior a 10%. Foi observado que, mesmo sem o uso de HF, a concentração dos analitos aumenta com a diminuição da massa de amostra.

A concentração de elementos tóxicos no solo é regulada por fenômenos de adsorção e varia para diferentes tipos de solos. A adsorção desses elementos está correlacionada com algumas propriedades específicas como, por exemplo, pH, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica, argila silicatada e óxidos de Al, Fe e Mn. Os óxidos de Al, Fe e Mn, colóides orgânicos e inorgânicos, dentre os quais se incluem os minerais de argila silicatados, adsorvem grandes quantidades de elementos, dentre eles os tóxicos. Alguns minerais argilosos têm a capacidade de adsorção desses elementos maior que sua capacidade de troca. Isso pode ser ocasionado pela formação de cátions parcialmente hidrolisados (MOH^+) que são adsorvidos na superfície das argilas, as quais atuam como centro de nucleação para essas espécies, levando a formação de espécies complexadas.²¹ Diante do exposto, é justificado o aumento da capacidade de extração dos analitos utilizando HF. Esse ácido, mesmo sendo utilizado em volumes reduzidos, reage facilmente com a fração silicatada e, somando ao efeito da superagitação do meio provocada pela aplicação de ultrassom, auxilia na dessorção dos analitos.

4.4.2 Avaliação da sonda ultrassônica

Inicialmente, foram feitos alguns ensaios para avaliar o uso das sondas ultrassônicas e verificar a contaminação proveniente do desgaste da mesma, uma vez que a sonda é posicionada dentro do frasco reacional, permanecendo em contato direto com a amostra e solução no momento da sonicação. Para isso, diferentes soluções extratoras foram avaliadas: 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} + 5 mL de H_2O_2 30%, 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} + 150 μL de HF e 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} + 5 mL de H_2O_2 30% + 150 μL de HF. Estes experimentos foram feitos utilizando as sondas de 130 e 750 W de potência, 20 kHz de frequência, 50% da amplitude, 10 min de sonicação a 25 °C. Na Figura 15 está mostrado o aspecto das soluções extratoras, sem a utilização da amostra, após sonicação em sonda de 130 W.

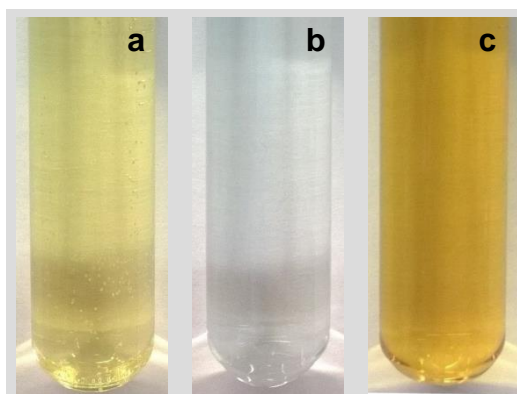


Figura 15. Aspectos das soluções extratoras obtidos para (a) HNO_3 3 mol L^{-1} + H_2O_2 30%, (b) HNO_3 3 mol L^{-1} + 150 μL de HF e (c) HNO_3 3 mol L^{-1} + H_2O_2 30% + 150 μL HF após 10 min de sonicação, com 50% da amplitude a 25 °C, utilizando sonda de 130 W - 20 kHz.

A quantificação dessas soluções foi feita por ICP-MS. A partir dos resultados obtidos nesta avaliação, foi verificada a presença de Cr, Ni, Pb e Ti na solução extratora, os quais, possivelmente, foram lixiviados da superfície da sonda. Após as extrações, foi observado certo desgaste na sonda na região em que ficou em contato com a solução no momento da sonicação (Figura 16). Nesse sentido, os sistemas de ultrassom do tipo sonda, não foram utilizados nas otimizações empregando UAE.

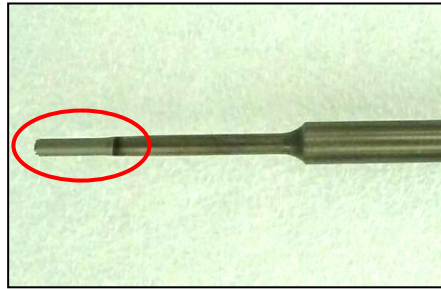


Figura 16. Desgaste da sonda ultrassônica observado após sonicação de diferentes soluções extratoras.

4.4.3 Avaliação dos banhos de ultrassom

Para verificar os locais de maior intensidade das ondas ultrassônicas nos sistemas de banho de ultrassom utilizados, os quatro banhos foram previamente mapeados utilizando papel alumínio. As folhas de papel alumínio foram cortadas no tamanho das cubas dos banhos e inseridas dentro da cuba com água em seus volumes máximos. A sonicação foi feita por 60 s na menor frequência de cada sistema, com 60% da amplitude a 25 °C.

Na Figura 17 pode ser observado o aspecto do papel alumínio obtido do mapeamento nos banhos 1, 2, 3 e 4. Os orifícios no papel são consequência da maior incidência das ondas ultrassônicas, que coincidem com a posição dos transdutores de ultrassom (de acordo com o manual do fabricante). Assim, com exceção do banho 2, onde foi selecionado somente um ponto, dois desses pontos (em cada banho) foram selecionados para posicionar os frascos nos procedimentos de extração. As posições foram marcadas em coordenadas x (horizontal) e y (vertical), sendo anotadas as distâncias da posição do orifício até as laterais do banho (Figura 17).

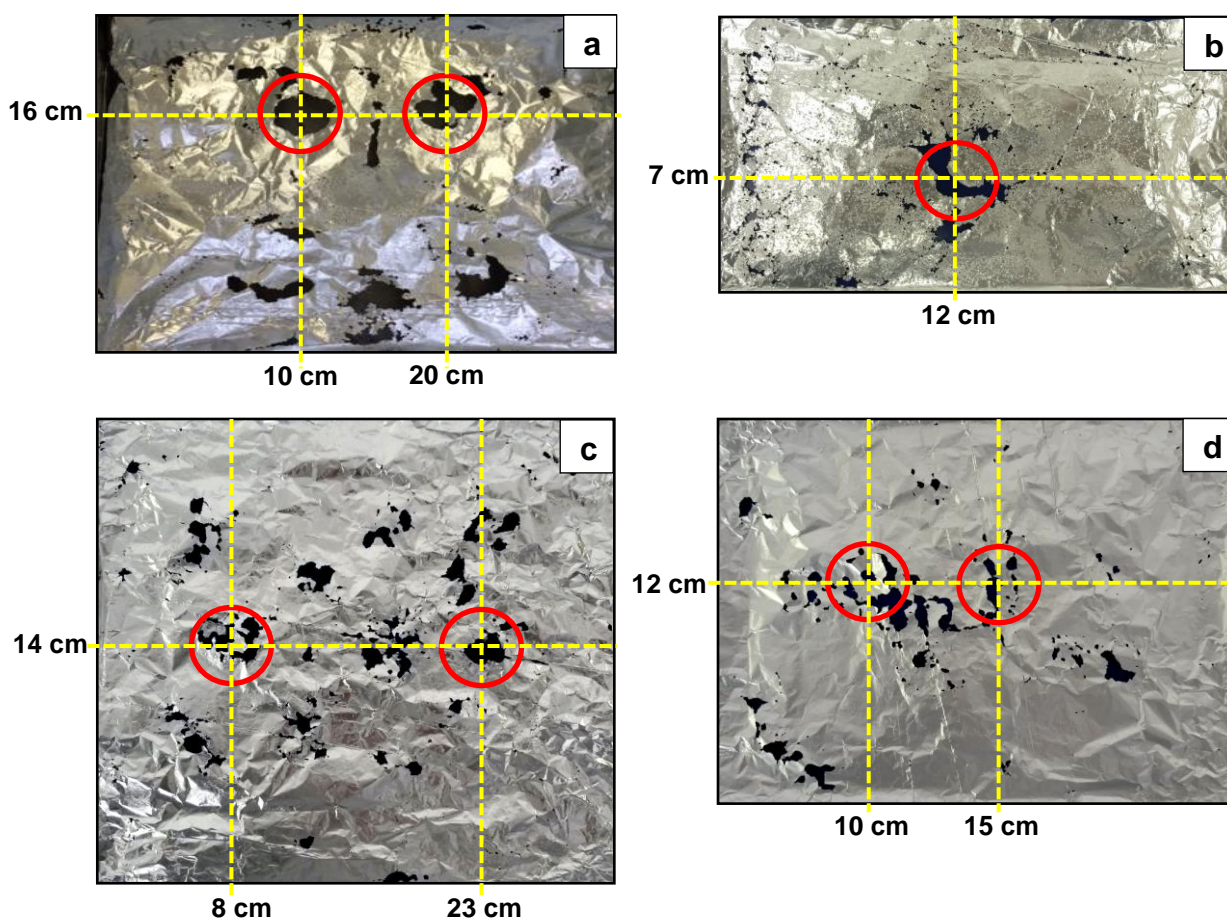


Figura 17. Mapeamento dos banhos de ultrassom com papel alumínio. (a) Banho 1, 200 W e 35 kHz, (b) Banho 2, 100 W e 25 kHz, (c) Banho 3, 330 W e 37 kHz (12,9 L) e (d) Banho 4, 330 W e 37 kHz (9 L).

Assim, para a avaliação dos diferentes banhos de ultrassom, os frascos contendo a amostra e a solução extratora foram posicionados nos locais indicados na Figura 16. Os banhos de ultrassom foram avaliados utilizando a amplitude máxima de cada equipamento, a menor frequência e tempo de sonicação de 20 min. As condições para a extração foram selecionadas de acordo com os ensaios univariados. Nesse sentido, essas extrações foram feitas com 150 mg de amostra juntamente com 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} , 5 mL de H_2O_2 30% e 150 μL de HF, sendo avaliadas nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

Na Figura 18 estão mostrados os resultados de recuperação dos analitos obtidos após avaliação dos banhos de ultrassom nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

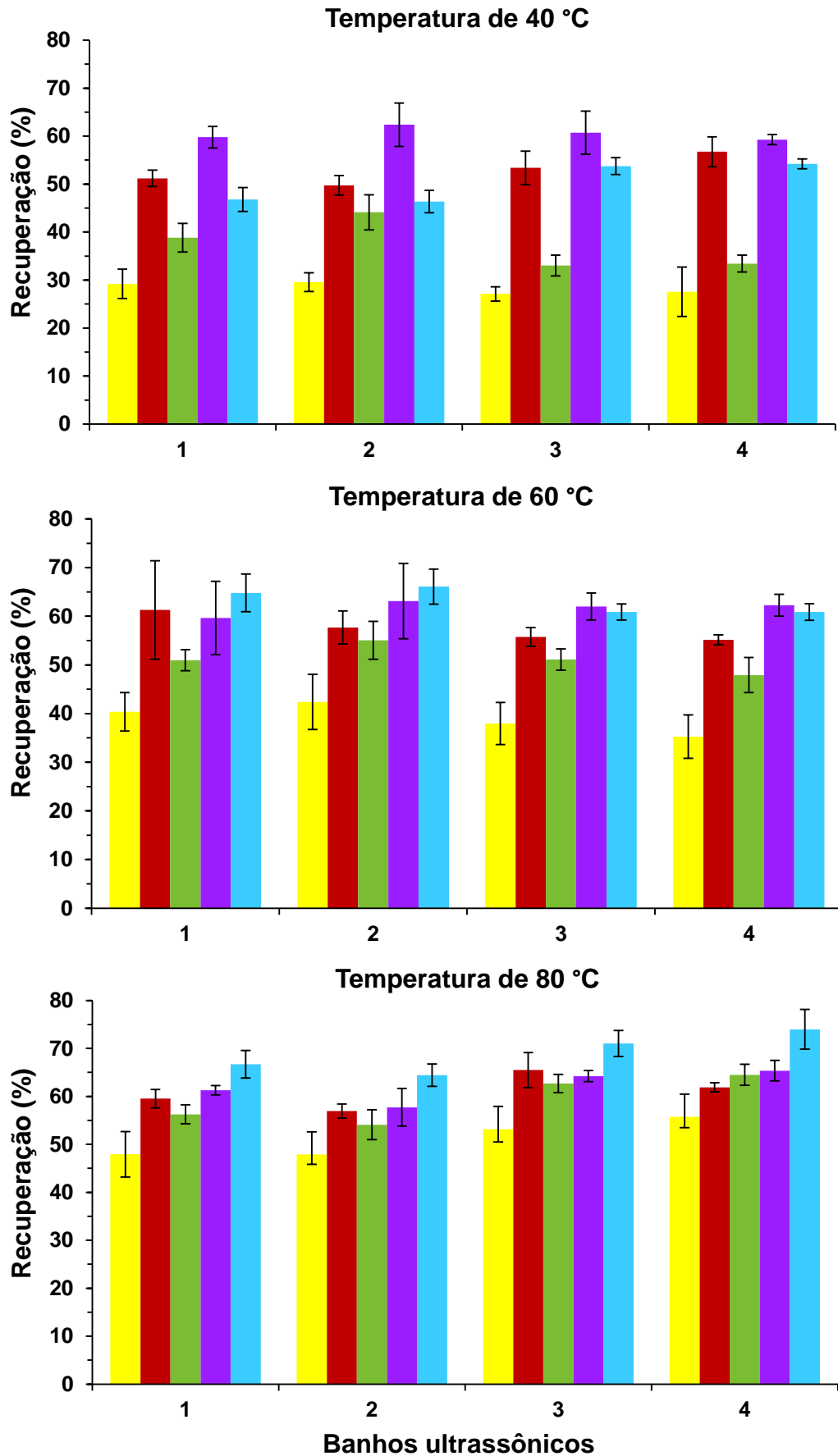


Figura 18. Avaliação dos banhos de ultrassom para extração de extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■).

Foi possível verificar que, entre os quatro banhos avaliados na mesma temperatura, não houve diferença significativa (ANOVA) na recuperação dos analitos. Porém, a recuperação de As, Cd e Cr nos banhos em estudo, aumentou com o aumento da temperatura. A recuperação de Pb mostrou um aumento significativo de 40 para 60 °C e Ni não apresentou diferença significativa na recuperação com o aumento da temperatura.

De acordo com os resultados obtidos neste experimento, foi possível concluir que a temperatura foi um dos fatores que influenciou diretamente na extração, sendo uma das variáveis incluídas na otimização multivariada.

Após a avaliação dos diferentes banhos de ultrassom, foi verificado que não houve diferença significativa na recuperação dos analitos entre os banhos 1, 2 e 3. Porém, na temperatura de 80 °C, o banho 4 apresentou um leve aumento na recuperação para As, Cr, Ni e Pb. Isso pode ser explicado pela potência dissipada por litro ($W L^{-1}$) ser praticamente a mesma nos banhos 1, 2 e 3 (23,3, 28,6 e 25,6 $W L^{-1}$, respectivamente) e um pouco mais elevada no banho 4 (36,7 $W L^{-1}$). O aumento da temperatura pode ter favorecido a interação da onda ultrassônica no sistema sólido-líquido, o que ocasionou uma melhora na extração dos analitos quando a potência dissipada por volume do banho foi maior.³⁴ Nesse sentido, o banho de número 4 (330 W, 37 kHz e 9 L) foi selecionado para os próximos experimentos.

4.5 Planejamento experimental multivariado aplicado para a extração assistida por ultrassom de As, Cd, Cr, Ni e Pb

Após a avaliação univariada, foi observado que a melhora na recuperação da extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb, dependia principalmente de variáveis como temperatura, massa de amostra e solução extratora. Utilizando planejamento experimental, foram aplicados ensaios multivariados na otimização dos experimentos, incluindo outras variáveis ainda não estudadas, como amplitude, tempo de sonicação e frequência. A avaliação multivariada foi feita com o objetivo de melhorar a eficiência de extração, bem como determinar uma condição de extração em que os analitos fossem extraídos quantitativa e simultaneamente.

4.5.1 Otimização da extração assistida por ultrassom utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1}

O delineamento fatorial fracionado é utilizado como uma ferramenta para selecionar as variáveis de maior influência no sistema, com o objetivo de definir um ponto de partida para as condições experimentais. Nesse planejamento, a interação entre as variáveis possibilita ao analista observar os efeitos sinérgicos e/ou antagônicos na totalidade do espaço amostral. Nesse sentido, a condição final otimizada nesse planejamento é comprovada, teoricamente, a de maior recuperação.

Para os ensaios do delineamento fatorial fracionado, as variáveis temperatura, amplitude, volume de HF, massa de amostra e tempo de sonicação foram avaliadas em 16 ensaios com 3 repetições no ponto central. Este estudo foi realizado nos sistemas do tipo *cup horn* de 130 e 750 W de potência e 20 kHz de frequência, utilizando 15 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e 5 mL de H_2O_2 30%. A solução extratora foi escolhida de acordo com os ensaios univariados realizados previamente.

As condições utilizadas nos níveis codificados, bem como os ensaios realizados, estão mostrados na Tabela 7. Depois de realizadas as extrações, os analitos foram quantificados por ICP-MS e, com o auxílio do *software* StatSoft Statistica, foi feito o estudo dos efeitos das variáveis.

Observando os diagramas de Pareto (Figura 19), referentes ao delineamento fatorial fracionado aplicado ao *cup horn* de 130 W - 20 kHz, é possível verificar que os cinco analitos avaliados apresentaram resultados de recuperação diferentes frente às variáveis em estudo. A temperatura apresentou efeito de maior significância em relação às recuperações de As, Cd e Ni. A massa de amostra mostrou efeito negativo para todos os analitos, porém, somente para As e Ni os efeitos foram significativos. O sinal negativo no efeito gerado para massa de amostra indica que essa variável é antagonista no experimento, ou seja, a redução da massa de amostra favorece a extração dos analitos.

Para Ni, foi possível observar três interações de segunda ordem, as quais são relevantes quando as variáveis isoladas não apresentam efeito no experimento. Ainda para o Ni, o tempo não apresentou efeito significativo como uma variável

isolada, porém quando atuou na presença de HF, representou o quarto maior efeito do experimento.

Os coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema *cup horn* 130 W utilizando o delineamento fatorial fracionado, estão mostrados no ANEXO 1. Em relação aos coeficientes, foi possível observar que para Cd, Cr e Pb não foi obtido um modelo de regressão satisfatório. A temperatura foi a única variável significativa, porém apenas para Cd. O coeficiente médio de regressão (R^2) para esses analitos ficou abaixo de 95%, não satisfazendo a significância proposta no experimento.

Por outro lado, os coeficientes de regressão para As e Ni foram muito significativos, uma vez que os modelos gerados apresentaram coeficientes de regressão de 0,95757 e 0,98886, respectivamente. Em relação aos valores de F e *t-Student*, as variáveis temperatura e massa de amostra apresentaram valores calculados superiores aos valores tabelados. Cabe salientar que, quanto maior for a diferença entre valor tabelado e o valor calculado, maior é a relevância da variável no experimento.

Em relação ao delineamento fatorial fracionado aplicado ao sistema *cup horn* de 750 W - 20 kHz foram obtidos valores de recuperação dos analitos similares aos obtidos no sistema *cup horn* de 130 W.

De acordo com os diagramas de Pareto (Figura 20), nos resultados dos efeitos das variáveis obtidos para As, apenas a amplitude não gerou efeito significativo. Foi possível observar uma inversão na ordem das intensidades dos efeitos de massa de amostra e temperatura. Ou seja, no sistema *cup horn* 750 W, a redução da massa de amostra tem uma influência maior na extração do que o aumento de temperatura. Isso pode ser explicado pelo fato desse sistema apresentar uma potência efetiva maior em relação ao outro *cup horn* utilizado, fornecendo maior quantidade de energia para o sistema.

Para Cr e Pb, não foram observados efeitos muito significativos para a maioria das variáveis estudadas. A principal diferença em relação aos resultados obtidos pelo *cup horn* 130 W, foi a interação significativa entre Cr e a variável volume de HF.

De acordo com os coeficientes de regressão gerados neste delineamento (ANEXO 2), os analitos As e Ni mostraram resultados satisfatórios para o modelo estatístico, com coeficiente de regressão de 0,95101 para ambos os elementos.

Relacionando os resultados dos modelos estatísticos de Cd, Cr e Ni para os dois sistemas de *cup horn* utilizados, foi possível observar uma melhora nos coeficientes de regressão para o *cup horn* 750 W.

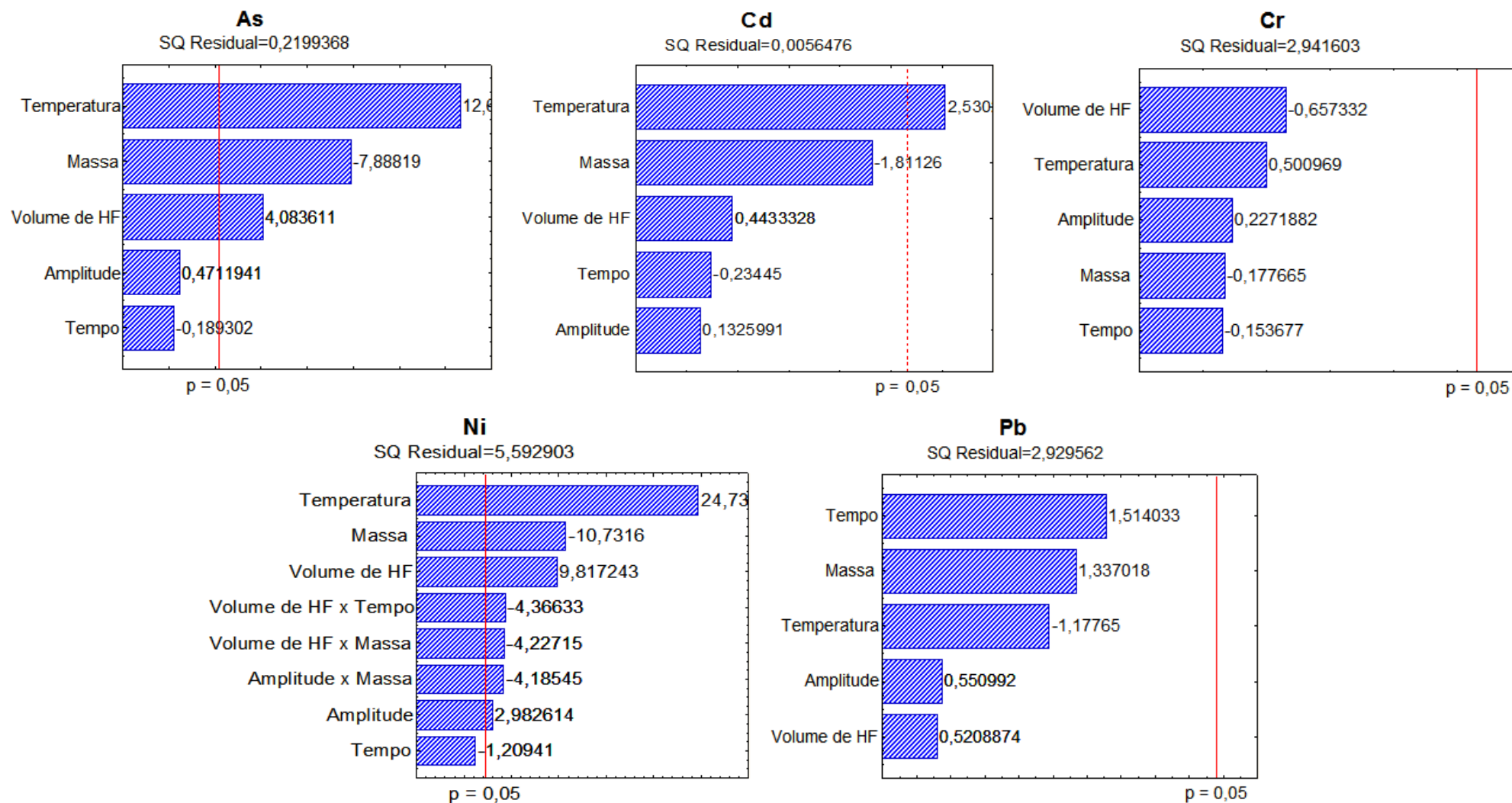


Figura 19. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} aplicado para o sistema de *cup horn* 130 W.

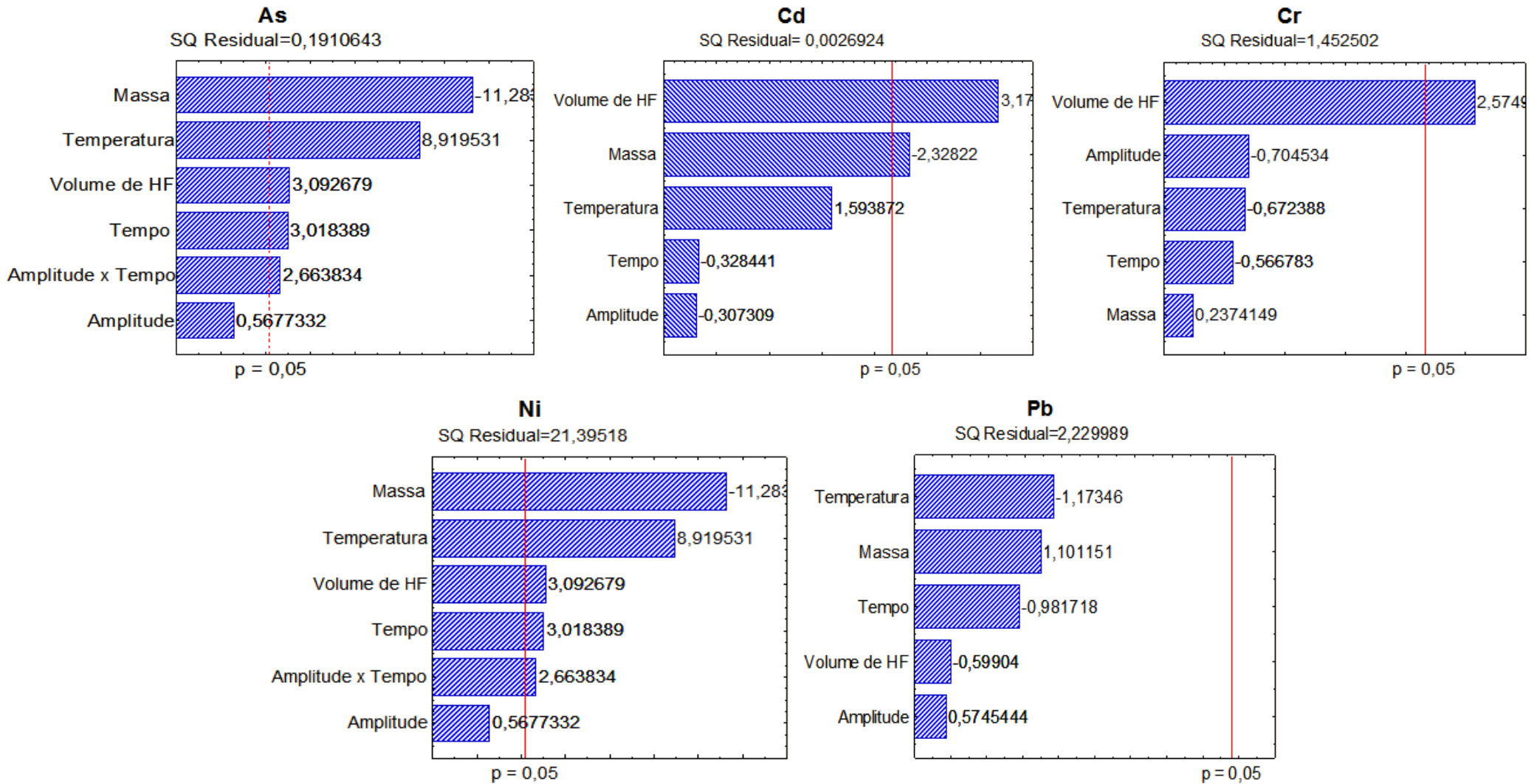


Figura 20. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} aplicado para o sistema de *cup horn* 750 W.

Nas Figuras 21 e 22 estão mostradas as recuperações dos analitos obtidos para os sistemas de *cup horn* de 130 e 750 W, respectivamente, após a aplicação do delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} . Os números dos ensaios representados no eixo “x” do gráfico são referentes aos ensaios codificados mostrados na matriz do planejamento (Tabela 7). A sigla “PC” representa a média das recuperações dos analitos obtidas no ponto central do experimento.

É possível verificar que as recuperações para Cd, Ni e Pb ficaram entre 40 e 90% e, para As e Cr entre 20 e 80%, para os dois sistemas de ultrassom avaliados (Figuras 20 e 21). O ensaio de número 9 apresentou a menor recuperação para todos os analitos nos dois sistemas avaliados, sendo utilizado nesse ensaio 50 °C, 30% da amplitude, 100 µL de HF, 200 mg de amostra e 10 min de sonicação.

Cabe destacar, que o delineamento fatorial fracionado não foi aplicado para o banho de ultrassom selecionado na avaliação dos banhos, uma vez que a recuperação dos analitos foi similar em ambos os sistemas avaliados. As variáveis selecionadas nas otimizações dos sistemas de ultrassom apresentaram a mesma significância para todos os sistemas de ultrassom avaliados.

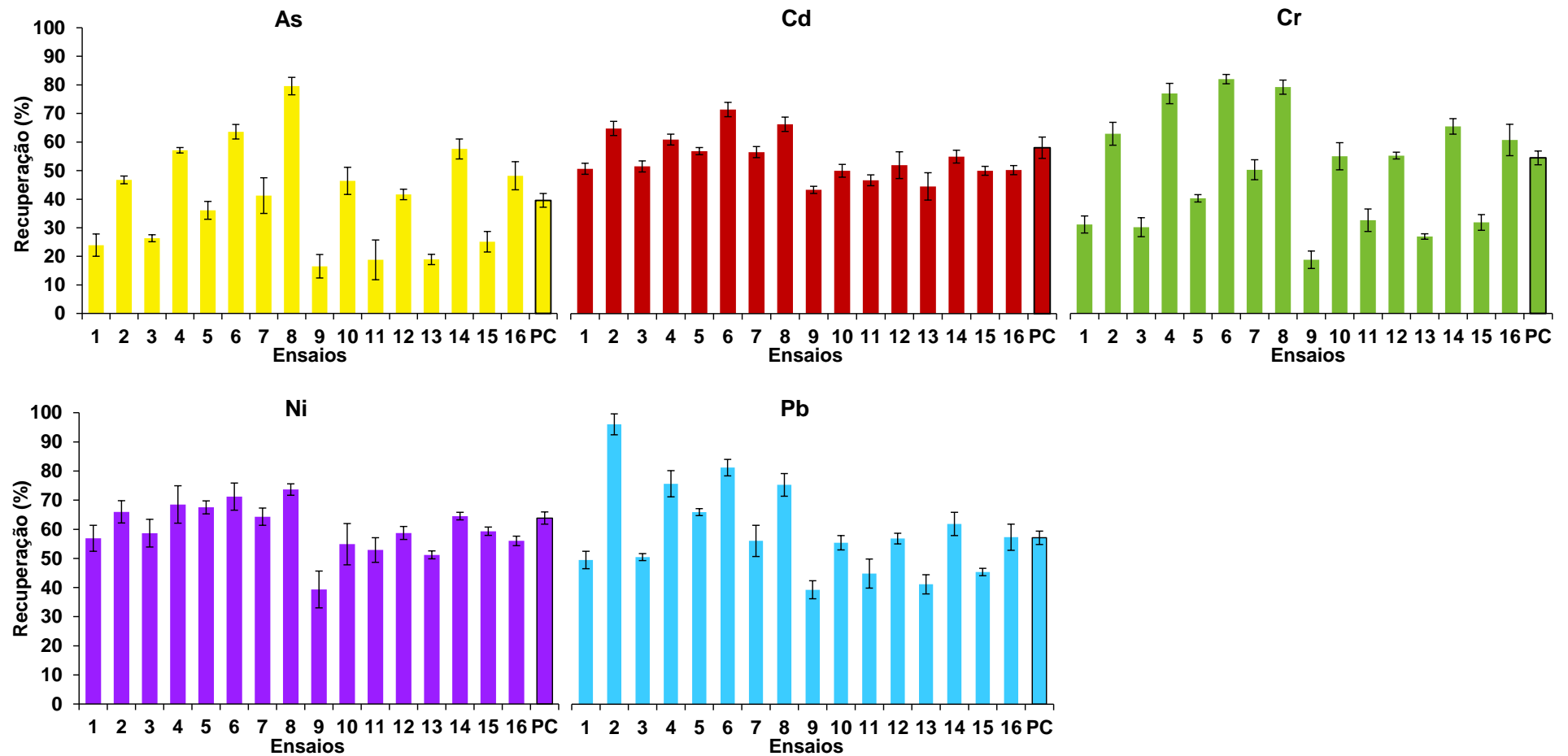


Figura 21. Extração assistida por ultrassom para a determinação de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* de 130 W - 20 kHz, otimizados utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} .

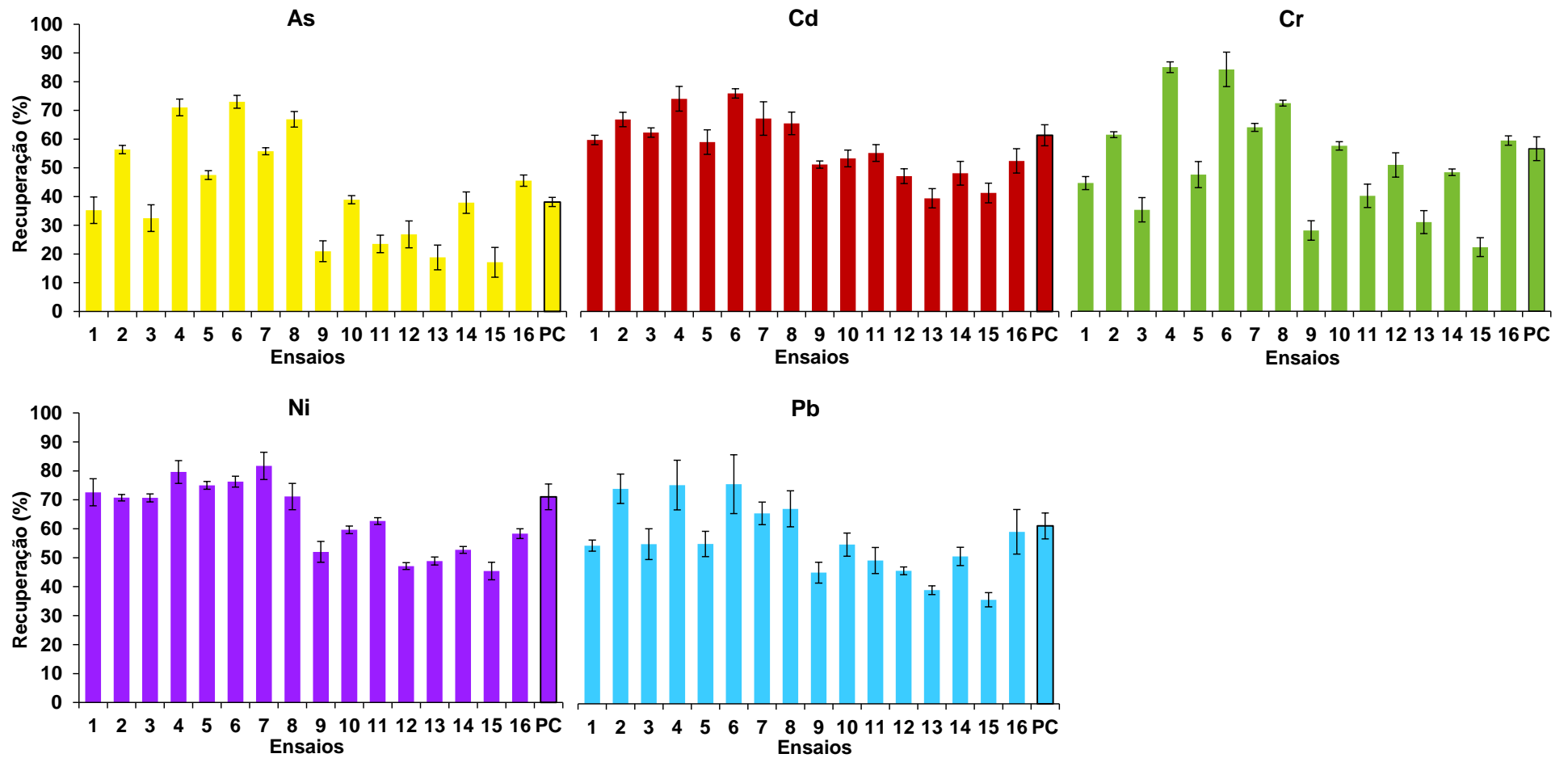


Figura 22. Extração assistida por ultrassom para a determinação As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* de 750 W - 20 kHz, otimizados utilizando delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} .

4.5.2 Otimização da solução extratora

Após o estudo dos efeitos das variáveis do delineamento fatorial fracionado, foi observado que o volume de HF apresentou efeito significativo em ambos os sistemas e para a maioria dos analitos avaliados. Nesse sentido, foi verificada a necessidade da otimização da solução extratora. Foi escolhida a condição avaliada no delineamento fracionado que incluiu a extração com maior número de elementos no mesmo ensaio, pois o objetivo era extrair e determinar simultaneamente os cinco analitos.

Assim, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , utilizando como variáveis volume de HF, concentração de HNO_3 e volume de H_2O_2 30%. As condições de amplitude e tempo utilizadas nesse experimento foram as do ponto central do delineamento fracionado (50% e 20 min, respectivamente). Como mencionado anteriormente, a massa de amostra e a temperatura apresentaram efeitos antagônicos no sistema, ou seja, quanto menor a massa de amostra e maior a temperatura, melhor a recuperação dos analitos. Nesse contexto, para esse experimento foram utilizados 100 mg de amostra e 90 °C.

Estes experimentos foram feitos nos sistemas de ultrassom do tipo banho e *cup horn*. O banho de ultrassom utilizado foi o de número 4, o qual foi selecionado nos ensaios de avaliação dos banhos (descrito no item 4.4.3 *Avaliação dos banhos de ultrassom*). Os valores correspondentes para cada nível codificado na matriz e a matriz codificada do planejamento estão mostrados na Tabela 8.

Nas Figuras 23 e 24 estão mostradas as recuperações dos analitos para os sistemas de ultrassom avaliados. É possível observar claramente a redução na recuperação dos analitos quando o HF não é utilizado na solução extratora (ensaios 1, 3, 5 e 7). A utilização de um volume reduzido de HF é suficiente para aumentar significativamente a recuperação dos analitos, como pode ser observado no ponto central do experimento (PC), onde foi utilizado 125 μL deste ácido. A utilização de H_2O_2 nas extrações não mostrou efeito significativo nas recuperações de As, Cd, Cr, Ni e Pb para os três sistemas de ultrassom avaliados. Também não foi observada melhora significativa nas extrações com o aumento da concentração de HNO_3 , o qual foi avaliado em 5, 7 e 9 mol L^{-1} .

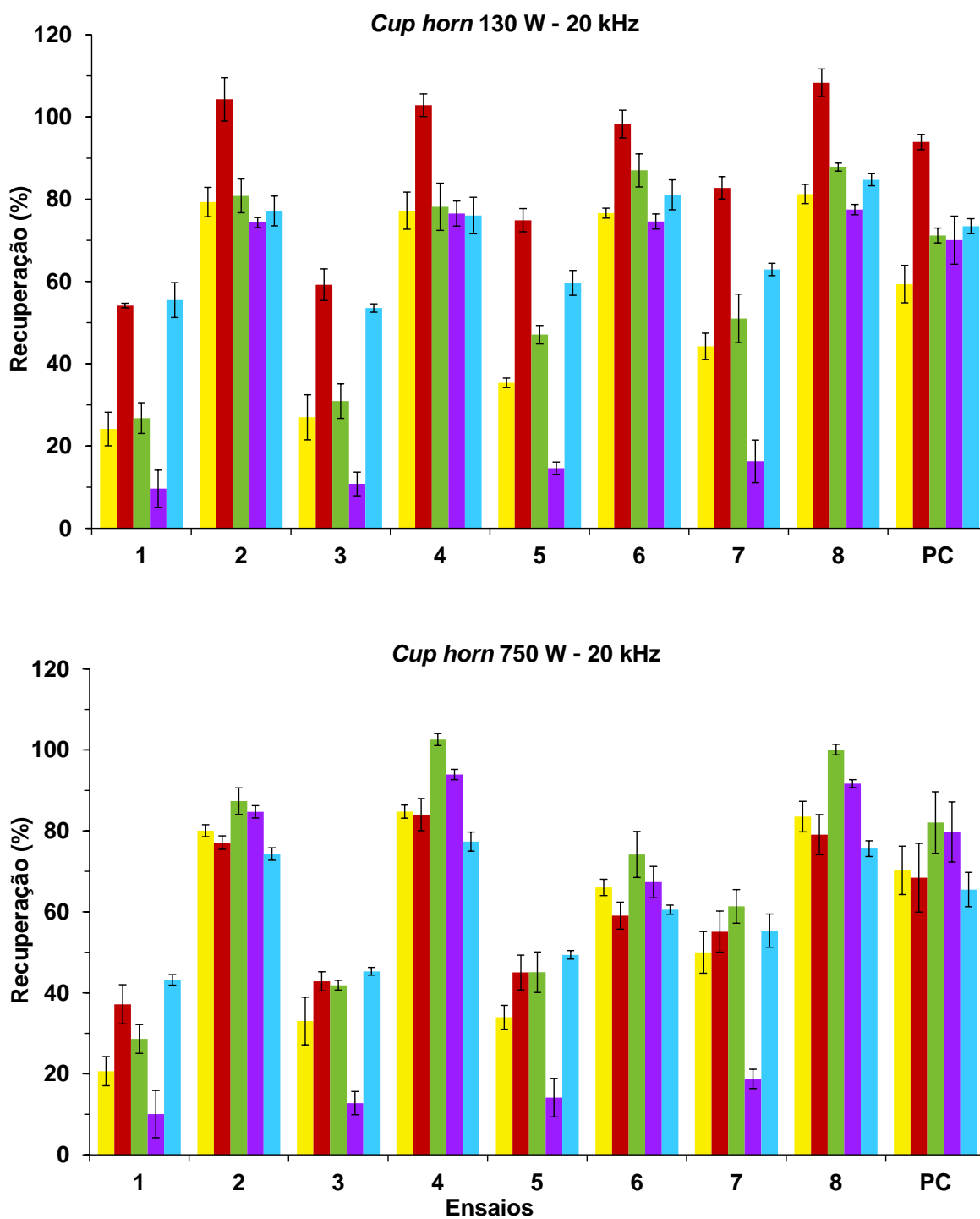


Figura 23. Otimização da solução extratora para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) utilizando 100 mg de amostra, 90 °C, 50% de amplitude e 20 min de sonicação nos sistemas de *cup horn* de 130 e 750 W de potência e 20 kHz de frequência.

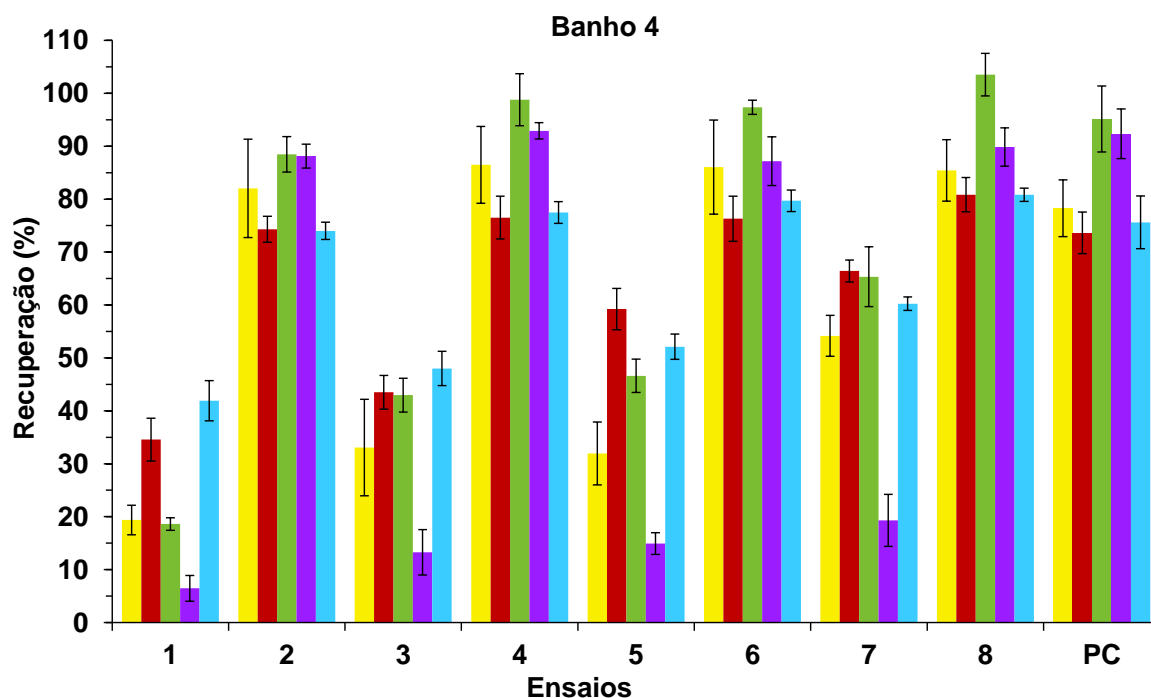


Figura 24. Otimização da solução extratora para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) utilizando 100 mg de amostra, 90 °C, 50% de amplitude e 20 min de sonicação no sistema de banho de ultrassom de 330 W de potência e 37 kHz de frequência.

Observando os resultados obtidos para as soluções extratoras nos sistemas de ultrassom avaliados, foi possível concluir que a utilização de H_2O_2 na extração não é necessária, porém o uso de HF é indispensável para a melhora na recuperação dos analitos. Portanto, a condição utilizada no ensaio número 2, no qual foi utilizado 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} e 250 μL de HF, foi escolhida para a sequência dos experimentos, uma vez que a concentração de HNO_3 acima de 5 mol L^{-1} não apresentou melhora na eficiência de extração.

Em relação à recuperação dos analitos, não houve diferença significativa entre os sistemas de banho e *cup horn* avaliados, exceto para Cd utilizando o sistema *cup horn* 130 W. No ensaio de número 2, o qual foi selecionado para os próximos experimentos, as recuperações dos analitos variaram entre 75 e 95% para os três sistemas de ultrassom avaliados.

4.5.3 Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb

O estudo da frequência dos banhos de ultrassom foi feito com o objetivo de verificar a influência desta variável nas extrações, uma vez que não foi observada diferença significativa na recuperação dos analitos quando os sistemas de banhos de ultrassom e *cup horn* foram comparados. Nesse sentido, os quatro banhos de ultrassom foram novamente avaliados, nas duas frequências de trabalho disponíveis nos equipamentos, utilizando as condições de extração já otimizadas. As especificações dos banhos utilizados estão mostradas na Tabela 2.

Assim, as extrações deste experimento foram feitas com 100 mg de amostra, na temperatura de 90 °C, amplitude de 50% e 20 min de sonicação. A solução extratora utilizada foi 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF. Os resultados de recuperação dos analitos estão mostrados na Figura 25.

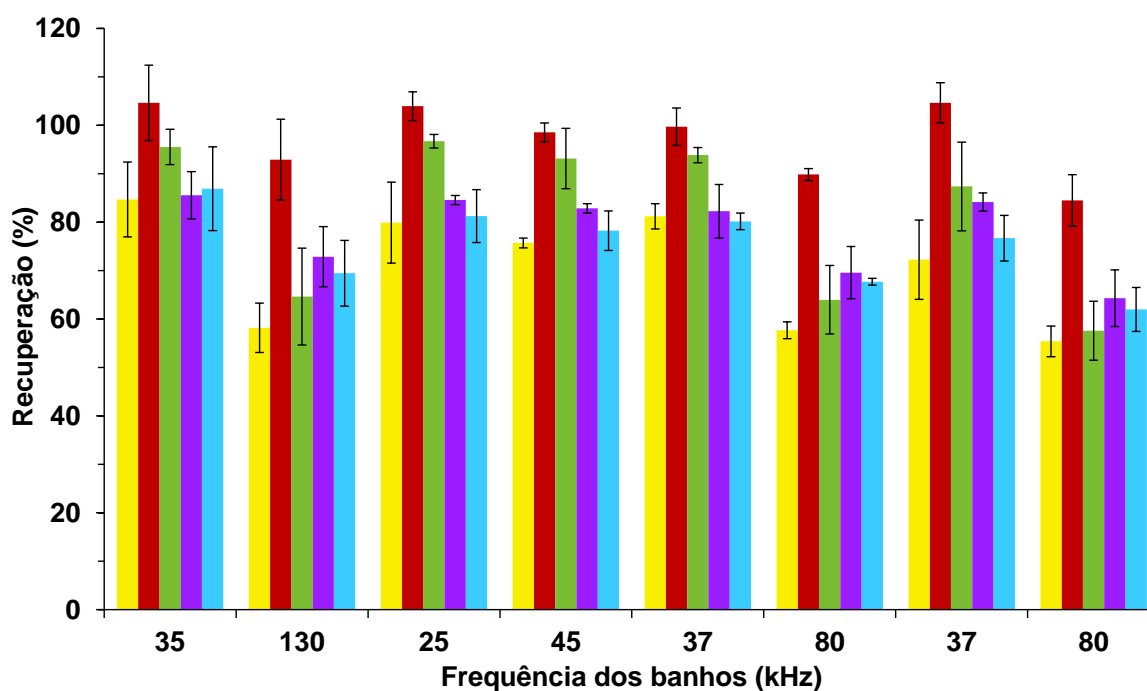


Figura 25. Avaliação da frequência dos banhos de ultrassom para a extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo. 37A - 80A e 37B - 80B são as frequências disponíveis para os banhos 3 e 4, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos neste ensaio, foi possível verificar que a recuperação dos analitos diminuiu significativamente com o aumento da frequência do ultrassom. Isso pode ser observado na Figura 25, quando comparadas as frequências de 35 e 130 kHz, referentes ao banho 1.

O aumento na recuperação dos analitos quando foram utilizadas menores frequências pode ser explicado pelo efeito da cavitação provocado pelas ondas ultrassônicas. Quando são aplicadas elevadas frequências, é necessário utilizar potências maiores para os mesmos efeitos cavitacionais serem mantidos. À medida que a frequência aumenta, a fase de rarefação da bolha de cavitação diminui, conseqüentemente, reduz o tamanho da bolha, ocasionando a não implosão da mesma e/ou uma implosão menos energética, o que reduz os efeitos do ultrassom no meio.^{16,34}

Os banhos 1 e 2 foram escolhidos para a sequência das otimizações, uma vez que na menor frequência utilizada, não apresentaram diferenças significativas em relação a recuperação dos analitos. A avaliação da frequência do ultrassom nos sistemas do tipo *cup horn* não foi realizada em função desses sistemas não possibilitar a variação da frequência ultrassônica, a qual é fixa em 20 kHz.

4.5.4 Otimização final da extração assistida por ultrassom para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento

O DCCR foi realizado de forma a aumentar o espaço amostral, possibilitando a construção de superfícies de resposta com um número menor de experimentos em relação ao modelo fatorial completo. A utilização de pontos axiais é importante para determinar os termos quadráticos e, com base nas repetições do ponto central, foi possível calcular o erro relativo do modelo.

As variáveis utilizadas no DCCR foram selecionadas com a finalidade de melhorar os coeficientes de regressão para os elementos que, até então, não apresentavam efeitos significativos. A temperatura do sistema foi reduzida de 90 para 80 °C, devido à limitações físicas dos sistemas utilizados. A solução extratora foi mantida na condição otimizada de 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF. Assim, as variáveis avaliadas nesse delineamento foram massa de amostra, tempo de sonicação e amplitude.

Tempo e amplitude foram variáveis que, até então, não apresentaram efeitos muito significativo nas recuperações dos analitos. Neste caso, essas variáveis foram avaliadas com o objetivo de verificar se haveria alguma influência em relação ao tempo de sonicação, ou seja, se aumentando a amplitude da onda ultrassônica, o tempo de extração diminuiria.

Na Figura 26 estão mostrados os diagramas de Pareto referentes ao DCCR aplicado no sistema *cup horn* de 130 W. As variáveis tempo e massa de amostra mostraram efeitos significativos para As, Cd, Cr e Ni. Para Pb, não foi observado interação significativa para as variáveis avaliadas neste sistema de ultrassom. Para todos os analitos, a variável tempo apresentou efeito positivo, indicando que, com o aumento do tempo, o processo de extração é favorecido. A massa de amostra permaneceu com efeito negativo, indicando atuação antagonista na extração, fator já observado nos experimentos anteriores.

Observando os coeficientes de regressão gerados para os experimentos realizados no *cup horn* de 130 W (ANEXO 3), analitos que ainda não haviam mostrado interação satisfatória, como é o caso de Cd, Cr e Pb, os coeficientes de regressão apresentaram valores melhores neste delineamento. Também pode ser verificada uma redução nos valores de *t - Student* e *F* calculados, o que indica a diminuição de relevância das variáveis nesse experimento.

Em relação ao DCCR aplicado para o *cup horn* de 750 W, os resultados dos efeitos das variáveis desse experimento foram similares aos obtidos no *cup horn* de 130 W, os quais podem ser verificados nos diagramas de Pareto (Figura 27). Massa de amostra e tempo de sonicação foram as variáveis de maior efeito para todos os analitos, exceto para Pb, o qual não apresentou nenhum efeito significativo entre as variáveis avaliadas.

Nas Figuras 28 e 29 estão mostradas as recuperações para As, Cd, Cr, Ni e Pb nas extrações realizadas aplicando o DCCR para os sistemas de *cup horn* de 130 e 750 W, respectivamente. No ANEXO 7 estão mostradas as superfícies de resposta geradas para os sistemas *cup horn*.

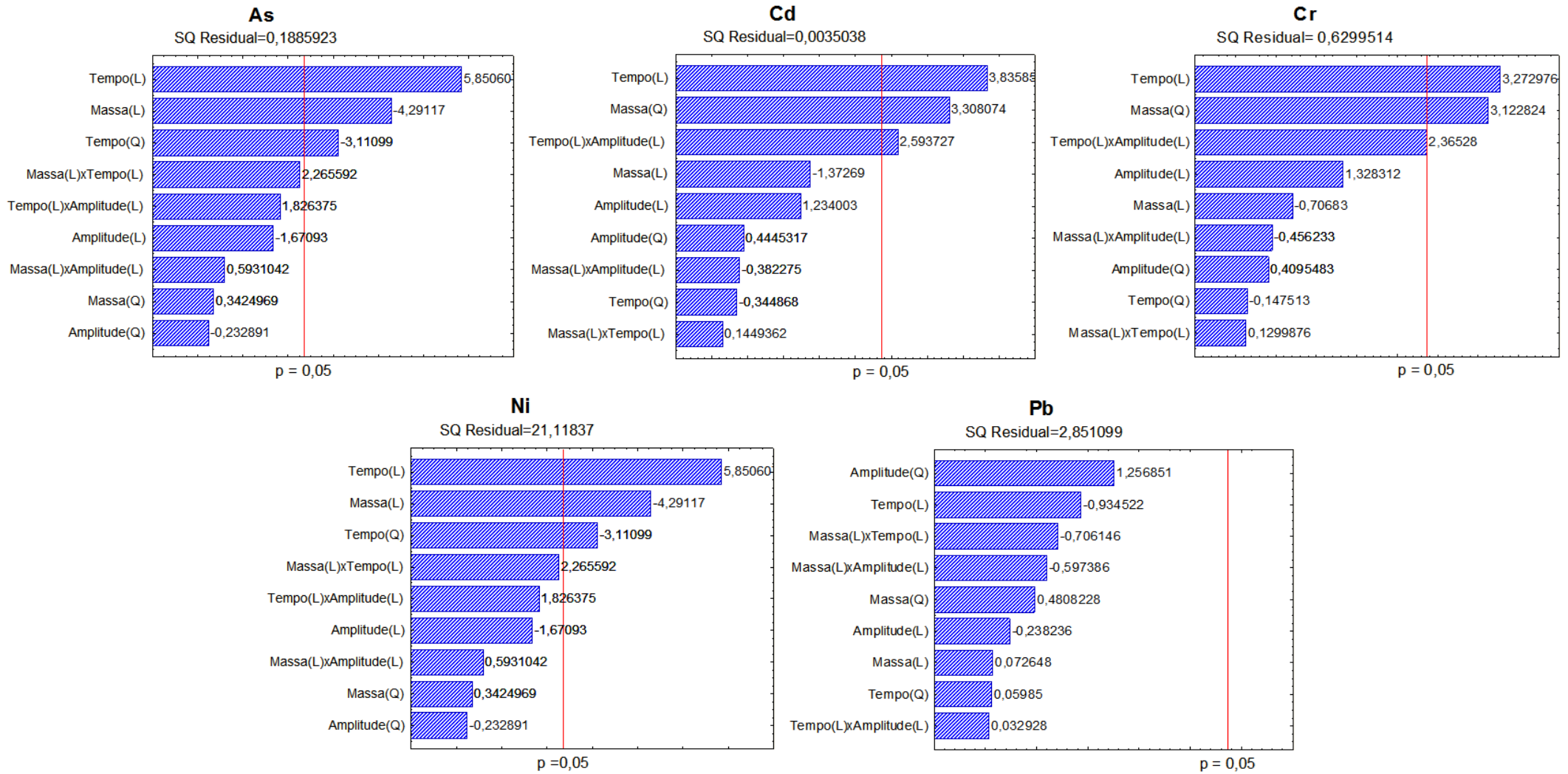


Figura 26. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de *cup horn* 130 W.

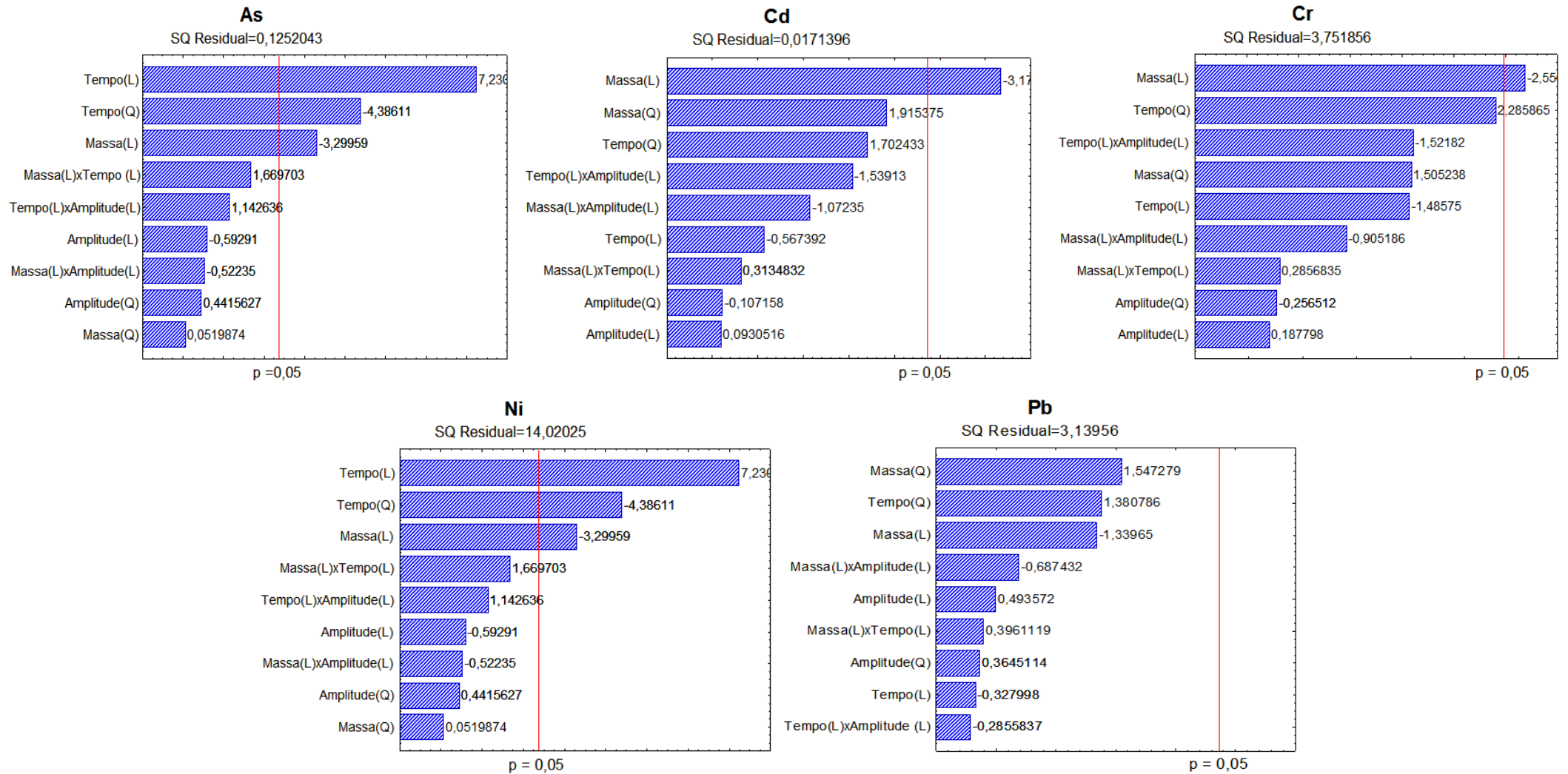


Figura 27. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de *cup horn* 750 W.

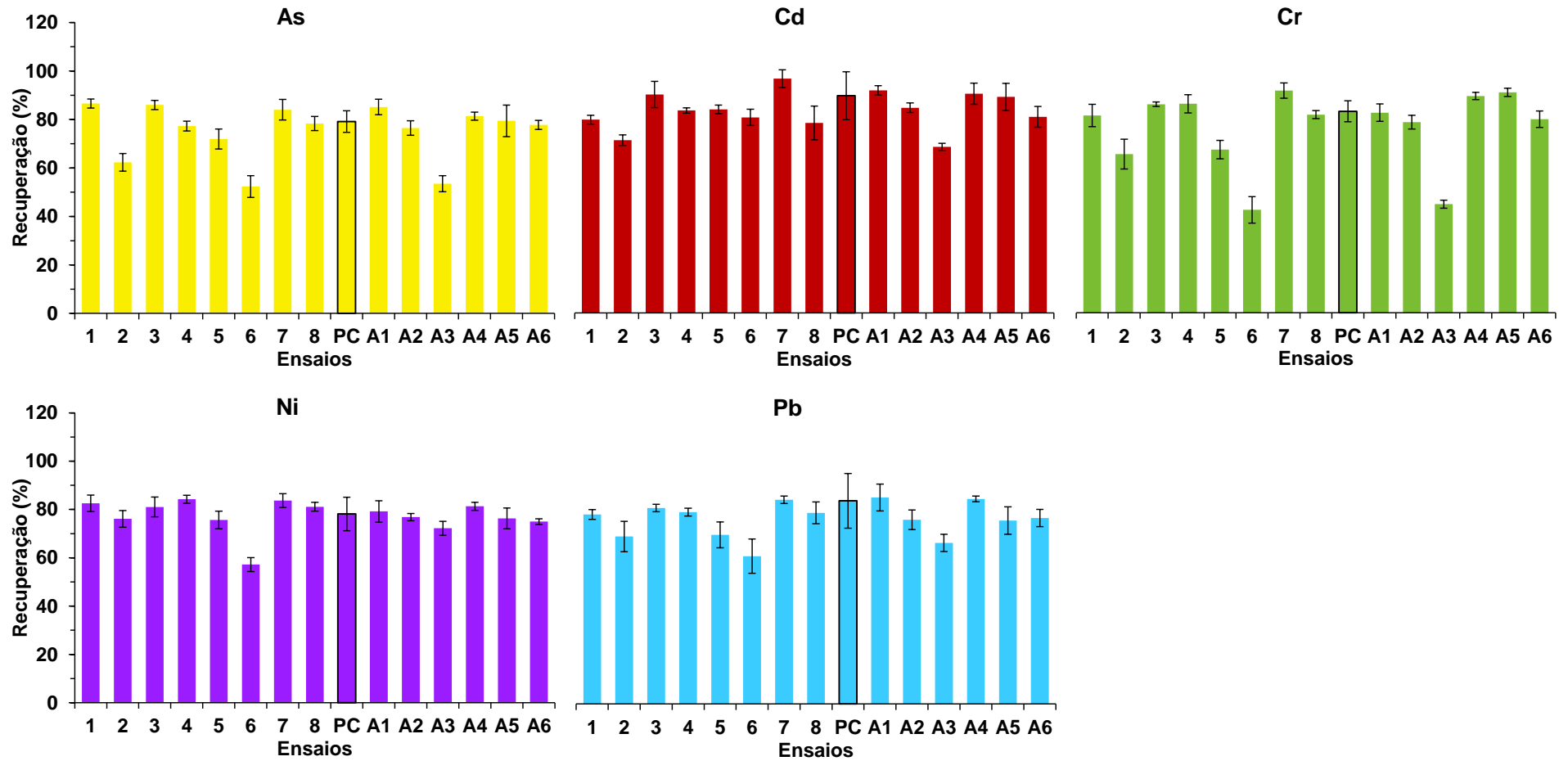


Figura 28. DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF e 80 °C no sistema de *cup horn* de 130 W de potência e 20 kHz de frequência.

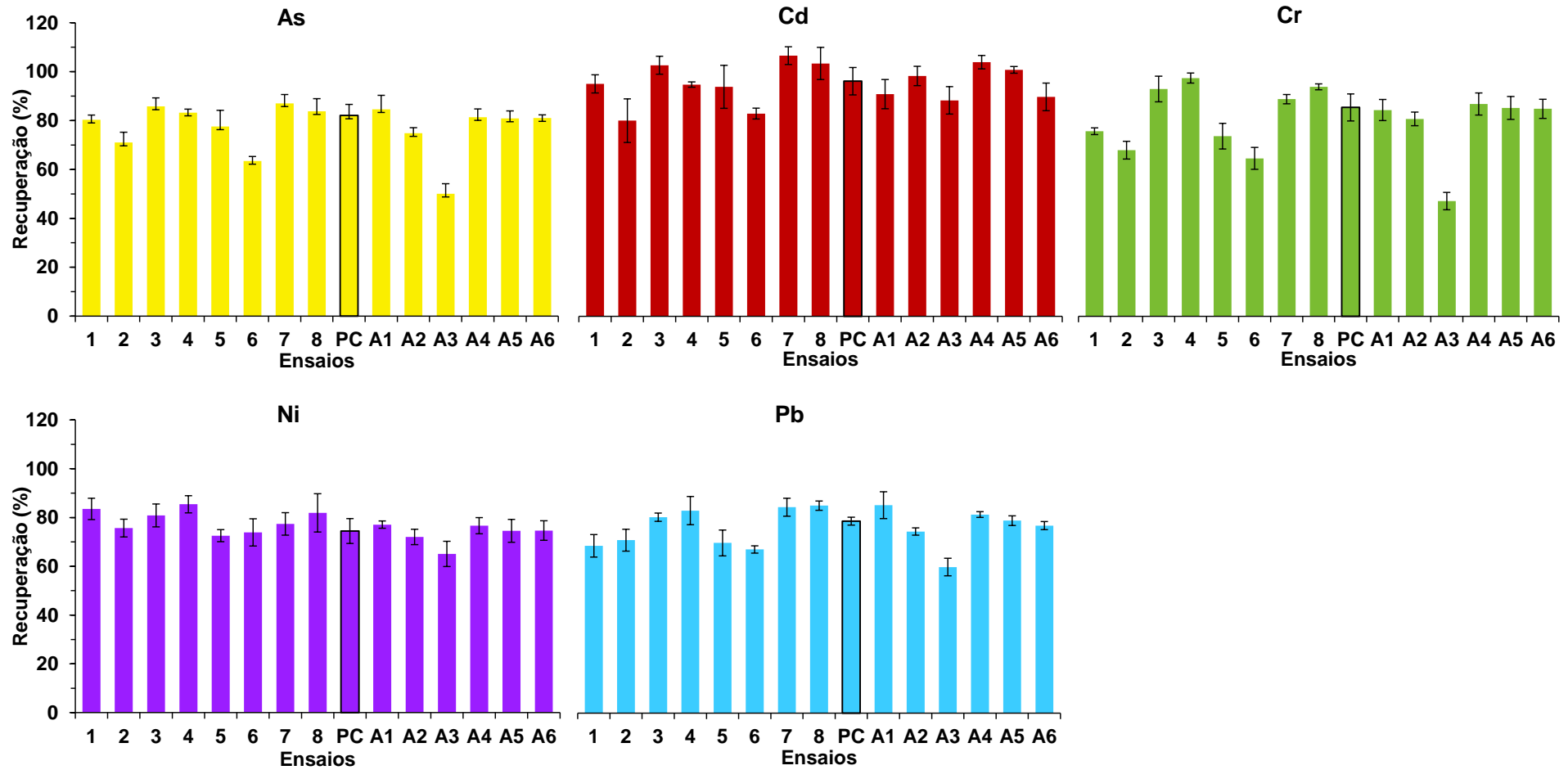


Figura 29. DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF e 80 °C no sistema de *cup horn* de 750 W de potência e 20 kHz de frequência.

Em relação aos banhos de ultrassom, após a avaliação da frequência, os banhos 1 e 2 foram selecionados para a otimização final, utilizando a menor frequência de operação dos equipamentos, uma vez que esta frequência apresentou melhores resultados em relação a recuperação do analitos.

Os efeitos das variáveis gerados para o banho de ultrassom 1 estão mostrados nos diagramas de Pareto (Figura 30). Para As, as variáveis tempo e massa de amostra mostraram efeitos significativos, fator também observado para os sistemas *cup horn*. As variáveis tempo e amplitude, as quais não haviam apresentado efeitos significativos entre as variáveis para os sistemas de *cup horn* avaliados, geraram respostas significativas para Cd, Ni e Pb para o sistema de banho.

Os coeficientes de regressão obtidos para o banho 1 (ANEXO 5), apresentam modelos satisfatórios para Cr e Pb, com coeficientes médios de regressão de 0,99259 e 0,97331, respectivamente. Para esses analitos, as interações quadráticas se mostraram muito significativas, obtendo valores de *t - Student* e *F* calculados distantes dos tabelados.

Os efeitos entre variáveis resultantes das extrações dos analitos, bem como os coeficientes de regressão gerados para cada analito avaliado após a aplicação do DCCR no sistema de banho de ultrassom 2, estão mostrados na Figura 31 e no ANEXO 6, respectivamente. Para As e Ni, tempo e massa de amostra geraram efeitos significativos. Além disso, foi possível verificar uma interação secundária linear entre massa de amostra e amplitude. Cadmio e Cr não apresentaram efeito significativo primário, porém mostraram efeito secundário significativo entre massa de amostra e tempo de sonicação.

Com relação aos coeficientes de regressão, foi observada uma diminuição significativa quando comparados com os coeficientes de regressão obtidos nas extrações feitas no banho ultrassônico 1. Nas Figuras 32 e 33 estão mostradas as recuperações de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas extrações realizadas aplicando o DCCR para os sistemas de banhos de ultrassom 1 e 2, respectivamente. No ANEXO 7 estão mostradas as superfícies de resposta geradas para os sistemas de banho e *cup horn* avaliados.

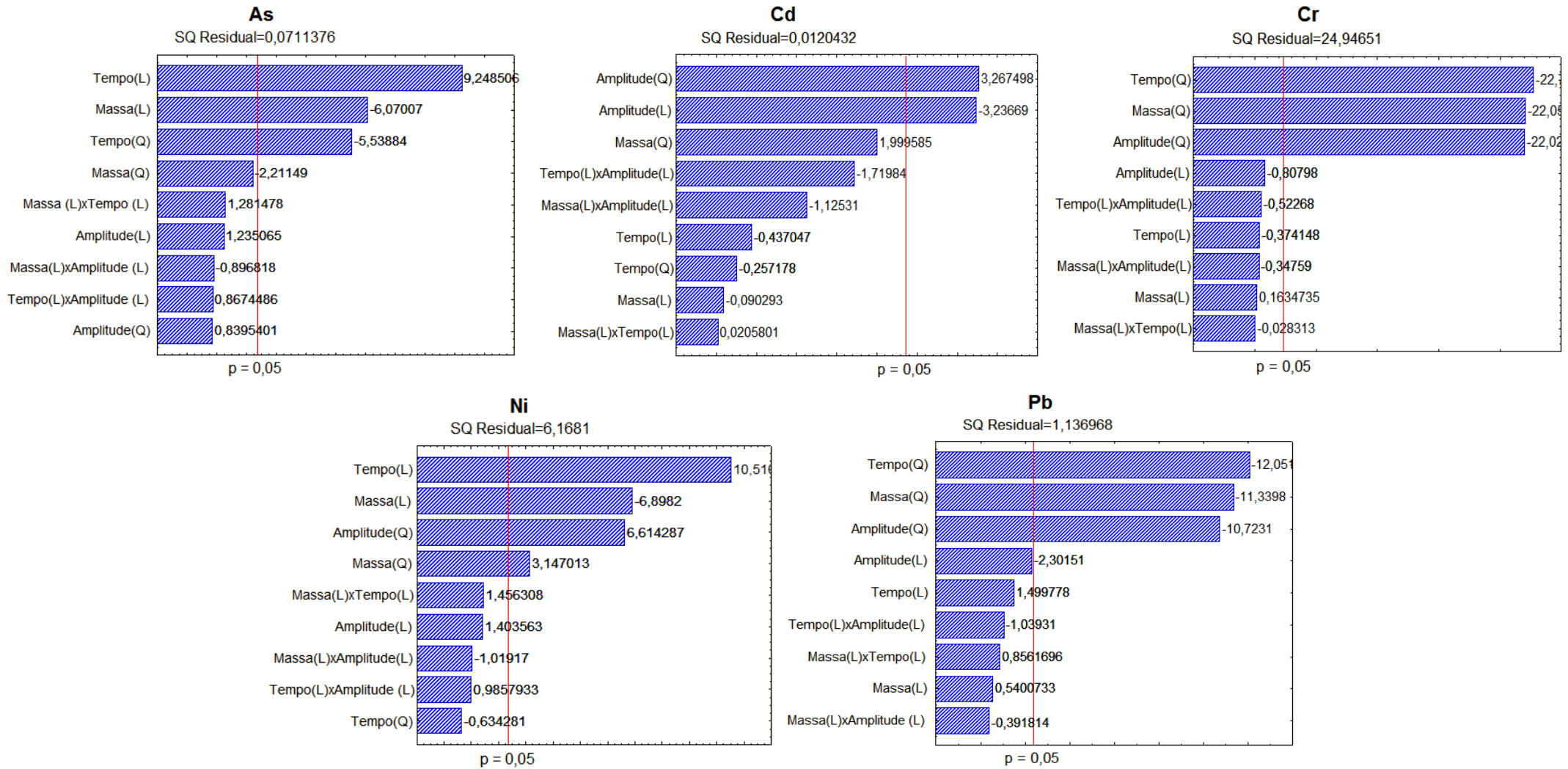


Figura 30. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de banho de ultrassom de 200 W - 35 kHz (banho 1).

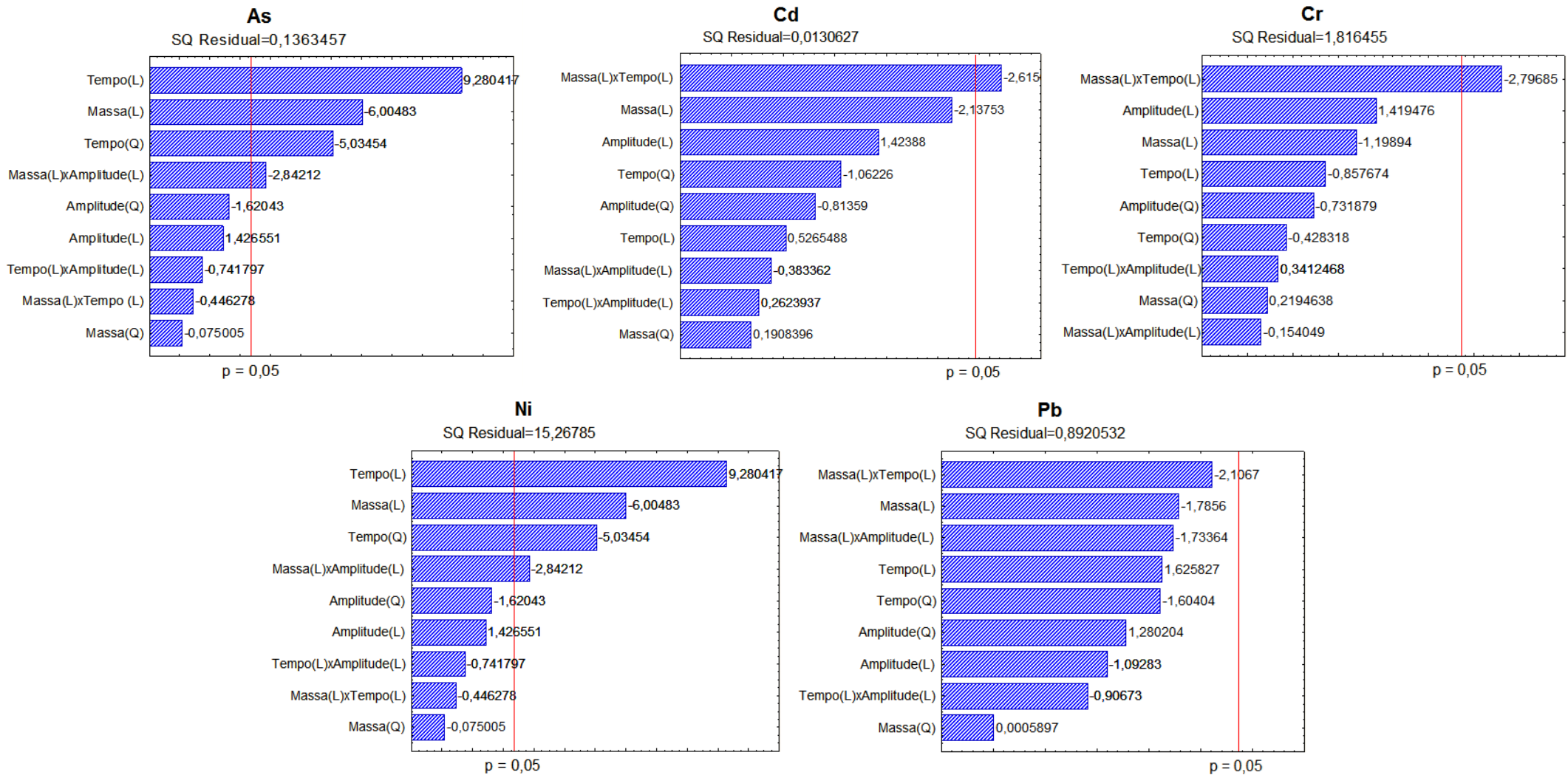


Figura 31. Efeitos entre as variáveis mostrados a partir dos diagramas de Pareto para o DCCR aplicado para o sistema de banho de ultrassom de 100 W - 25 kHz (banho 2).

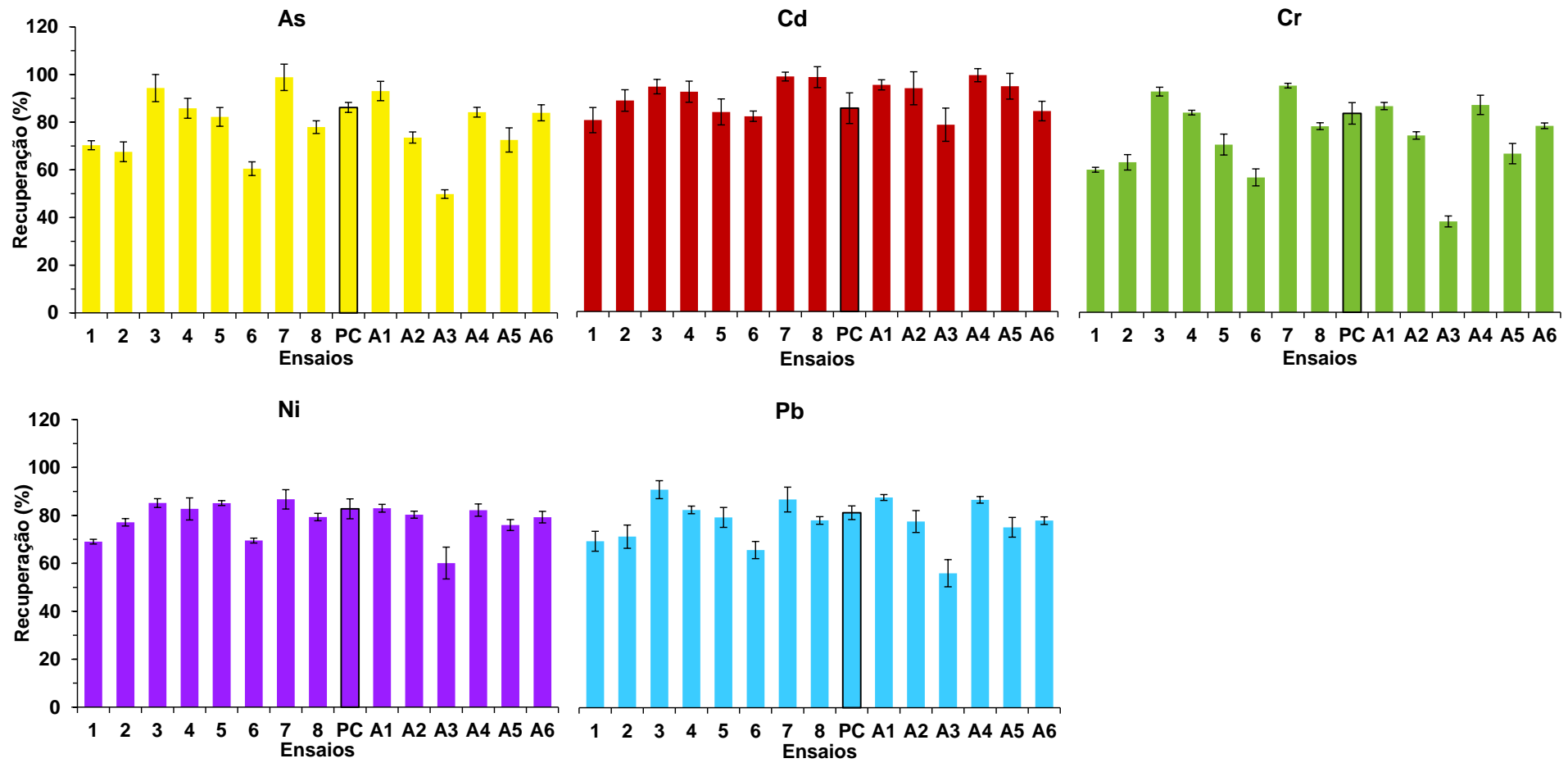


Figura 32. DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF e 80 °C no sistema de banho de ultrassom de 200 W de potência e 35 kHz de frequência.

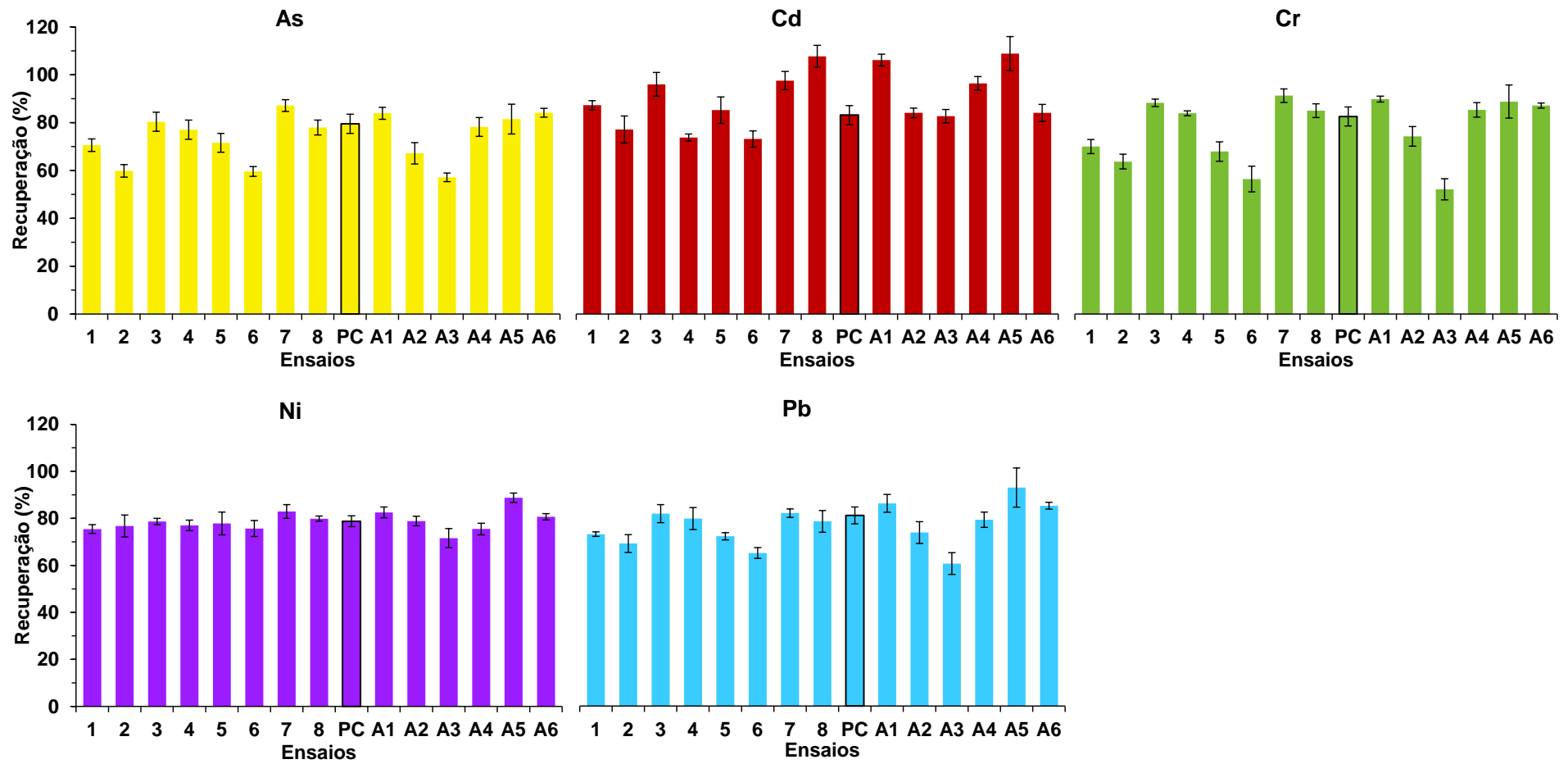


Figura 33. DCCR aplicado para extração de As (■), Cd (■), Cr (■), Ni (■) e Pb (■) em solo, utilizando 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF e 80 °C no sistema de banho de ultrassom de 100 W de potência e 25 kHz de frequência.

4.6 Aplicação do método proposto para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo, sedimento e CRMs

Depois da otimização do método de extração assistida por ultrassom para determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo, foram feitos experimentos na condição otimizada de forma a verificar a aplicabilidade e exatidão do método proposto.

De acordo com os resultados obtidos para a recuperação dos analitos, após as extrações utilizando os sistemas de ultrassom disponíveis, foi verificado que a utilização dos banhos de ultrassom apresentou melhores resultados para extração simultânea dos cinco analitos em estudo, uma vez que, como mencionado anteriormente, os efeitos entre as variáveis avaliadas nos sistemas de banhos de ultrassom foram mais significativas e com melhores coeficientes de regressão quando comparados com os sistemas de *cup horn* avaliados.

As extrações realizadas no banho de ultrassom 1 (200 W, 35 kHz e 8,6 L) apresentaram superfícies de resposta (ANEXO 7) consideradas perfeitas para o experimento proposto. Nesse sentido, este banho foi selecionado para a aplicação do método.

Considerando os experimentos feitos no DCCR e as condições utilizadas em cada ensaio, foi verificado que a recuperação dos analitos no ensaio de número 3 (Figura 32) ficou entre 80 e 100%, sendo esta a condição utilizada para a aplicação do método. Assim, as extrações das amostras de solo e sedimento e dos CRMs foram feitas com 60 mg de amostra, 25 min de sonicação, amplitude de 60% e mantendo as condições da solução extratora em 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ e 250 µL de HF. As extrações foram feitas com cinco replicatas para as amostras de solo e sedimento e com três replicatas para os CRMs. A determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb foi feita por ICP-MS.

Na Tabela 17 estão mostrados os resultados obtidos na quantificação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de solo e sedimento após aplicação do método proposto. É possível observar que, para a amostra de solo, os valores determinados não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) quando comparados com os valores de referência (determinação após MAD pelo método da EPA). Por outro lado, a concentração de Cr para a amostra de sedimento, apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), em relação aos valores de referência.

Tabela 17. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento após aplicação do método de UAE proposto (n = 5).

Elemento	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Valor encontrado	Valor de referência	Valor encontrado	Valor de referência
As	10,7 \pm 0,2	9,58 \pm 0,51	8,95 \pm 0,34	9,55 \pm 0,49
Cd	0,142 \pm 0,020	0,141 \pm 0,006	0,099 \pm 0,007	0,121 \pm 0,021
Cr	127 \pm 3	123 \pm 4	163 \pm 8	252 \pm 10
Ni	88,6 \pm 2,1	85,3 \pm 0,6	42,4 \pm 1,3	47,2 \pm 3,2
Pb	16,0 \pm 0,9	17,5 \pm 0,2	13,5 \pm 1,1	15,3 \pm 0,2

Adicionalmente, para avaliar a exatidão do método proposto, foram utilizados CRMs de solo e sedimento, os quais foram submetidos à extração nas mesmas condições das amostras. Nas Tabelas 18 e 19 estão mostradas as concentrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb determinados nos CRMs de solo e sedimento, respectivamente.

Tabela 18. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em CRMs de solo após aplicação do método de UAE (n = 3).

Elemento	Nist 2709 San Joaquin Soil ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Nist 2711 Montana Soil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Valor encontrado	Valor certificado	Valor encontrado	Valor certificado
As	16,5 \pm 1,7	17,7 \pm 0,8	92,8 \pm 9,5	105 \pm 8
Cd	0,39 \pm 0,01	0,38 \pm 0,01	40,15 \pm 0,47	41,70 \pm 0,25
Cr	80,4 \pm 2,2	130 \pm 4	46,7 \pm 1,4	47*
Ni	81,6 \pm 5,6	88 \pm 5	20,0 \pm 1,3	20,6 \pm 1,1
Pb	16,9 \pm 1,4	18,9 \pm 0,5	1161 \pm 71	1162 \pm 31

* Valor informado.

Os valores determinados para As, Cd, Ni e Pb nos CRMs NIST 2709 e NIST 2711, após extração assistida por ultrassom, não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) quando comparados com os valores certificados. Porém, para Cr, o valor encontrado no NIST 2709 apresentou diferença significativa em relação ao valor certificado. Para o NIST 2711, o valor de Cr é somente informado.

Tabela 19. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em CRM de sedimento após aplicação do método de UAE proposto (n = 3).

Elemento	MESS – 2 Marine Sediment ($\mu\text{g g}^{-1}$)		BCR 320 River Sediment ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Valor encontrado	Valor certificado	Valor encontrado	Valor certificado
As	18,9 \pm 1,3	20,7 \pm 0,8	73,5 \pm 5,6	76,7 \pm 3,4
Cd	0,24 \pm 0,02	0,24 \pm 0,01	0,499 \pm 0,029	0,533 \pm 0,026
Cr	89,8 \pm 5,9	106 \pm 8	68,4 \pm 1,9	138 \pm 7
Ni	48,3 \pm 2,9	49,3 \pm 1,8	75,3 \pm 4,9	75,2 \pm 1,4
Pb	19,6 \pm 2,2	21,9 \pm 1,2	39,5 \pm 2,2	42,3 \pm 1,6

Para o CRM de sedimento, o mesmo comportamento foi observado. Os valores para As, Cd, Ni e Pb não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) quando comparados com os valores certificados, exceto para Cr, o qual mostrou valor de concentração inferior ao certificado.

Em relação à concentração de Cr determinada nos CRMs e na amostra de sedimento, o valor inferior em comparação aos valores de referência, pode ser explicado pela variável massa de amostra avaliada nas extrações. Para todos os analitos, essa variável se apresentou antagonista ao sistema com efeitos sempre significativos. Esse efeito foi ainda mais pronunciado para Cr (Figura 29), quanto menor a quantidade de massa utilizada na extração, melhor foi a recuperação dos analitos. Para os CRMs, nas instruções de preparo da amostra para posterior quantificação elementar dos materiais MESS-2, NIST 2711 e NIST 2709, é informado que mínima massa de amostra a ser utilizada é 250 mg, pois para as extrações foi utilizado somente 60 mg. Esta é uma das possíveis fontes para não concordância com os valores certificados para ambos os CRMs.

Os LDs obtidos para o método proposto foram de 0,075, 0,002, 0,174, 0,156 e 0,024 $\mu\text{g g}^{-1}$ para As, Cd, Cr, Ni e Pb, respectivamente. Esses valores foram considerados baixos e satisfatórios quando comparados com os obtidos pelo método comparativo (método EPA 3052), os quais foram de 1,76, 0,010, 11,4, 8,70, 0,273 $\mu\text{g g}^{-1}$ para, As, Cd, Cr, Ni e Pb.

Mesmo utilizando uma quantidade reduzida de amostra (60 mg) no método proposto em relação ao método comparativo (125 mg), os valores de LD ainda foram menores. Isso pode ser explicado pela reduzida quantidade de ácido utilizada na USE em comparação com as utilizadas no método EPA 3052 onde, além de se utilizar ácidos concentrados, se faz a combinação de três ácidos

(HNO₃, HCl e HF), o que necessita elevadas diluições na etapa de quantificação dos analitos.

4.7 Comparação entre extração assistida por ultrassom e agitação mecânica

A fim de verificar se a extração foi auxiliada pela aplicação do ultrassom, essa foi comparada com a agitação mecânica. Para isso, foi utilizado o agitador mecânico (modelo RZR 1, Heidolph, Alemanha) com uma haste de teflon, empregando as condições de solução extratora, massa de amostra, tempo de extração e temperatura otimizadas no DCCR. Assim, a extração foi feita em frascos de polipropileno com 60 mg de amostra, 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ e 250 µL de HF como solução extratora, 80 °C (temperatura controlada em banho termostatizado) e a solução foi agitada com auxílio da haste de teflon em 300 rpm por 25 min.

A extração utilizando agitação mecânica foi empregada para as amostras de solo e sedimento. Na Figura 34 está mostrado o sistema utilizado para a extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras.



Figura 34. Sistema de agitação mecânica utilizado para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento para fins de comparação com a extração assistida por ultrassom.

Os resultados obtidos para a extração com agitação mecânica de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento estão mostrados na Tabela 20. Comparando os resultados obtidos na extração por agitação mecânica com a UAE, foi observado que com agitação mecânica a concentração dos elementos foi inferior aos obtidos pela extração utilizando ultrassom. Com exceção de Pb, todos os elementos apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) quando comparados com os valores obtidos pela UAE. Chumbo apresentou valor de concentração inferior na extração com agitação mecânica, porém, estatisticamente, não há diferença significativa.

Tabela 20. Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em solo e sedimento após extração utilizando agitação mecânica (n = 3).

Elemento	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Ultrassom	Agitação Mecânica	Ultrassom	Agitação Mecânica
As	10,7 \pm 0,2	9,07 \pm 0,19	8,95 \pm 0,34	7,36 \pm 0,30
Cd	0,142 \pm 0,020	0,114 \pm 0,003	0,099 \pm 0,007	0,085 \pm 0,004
Cr	127 \pm 3	114 \pm 2	163 \pm 8	138 \pm 8
Ni	88,6 \pm 2,1	75,5 \pm 1,5	42,4 \pm 1,3	37,9 \pm 1,1
Pb	16,0 \pm 0,9	14,5 \pm 0,4	13,5 \pm 1,1	12,2 \pm 0,7

4.8 Avaliação do efeito do número de frascos por batelada sobre a reprodutibilidade da UAE

Como mencionado anteriormente, após a avaliação dos sistemas de ultrassom, o banho 1 (200 W, 35 kHz) foi selecionado para a aplicação das condições otimizadas de extração. Utilizando este mesmo equipamento, foram feitos alguns experimentos para verificar quantos frascos podem ser colocados para sonicar simultaneamente, mantendo a reprodutibilidade das extrações.

Assim, foram feitos ensaios sonicando, concomitantemente, 4, 6, 8 e 10 frascos de polipropileno, nas condições otimizadas de extração: 60 mg de amostra, 20 mL de HNO_3 5 mol L^{-1} com 250 μL de HF, 80 $^\circ\text{C}$, 60% da amplitude por 25 min. Os ensaio com 4, 6 e 8 frascos foram denominados T1, T2 e T3, respectivamente. O ensaio com 10 frascos foi feito em duas condições denominadas T4 e T5. Na condição T4, os frascos foram colocados em um suporte e foram posicionados na

horizontal dentro do banho. Na condição T5, o suporte foi posicionado na diagonal. Posteriormente, as determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb foram feitas por ICP-MS.

As posições foram selecionadas partindo do mapeamento feito com papel alumínio (Figura 17) e as distribuições dos frascos nesses ensaios estão mostradas na Figura 35.

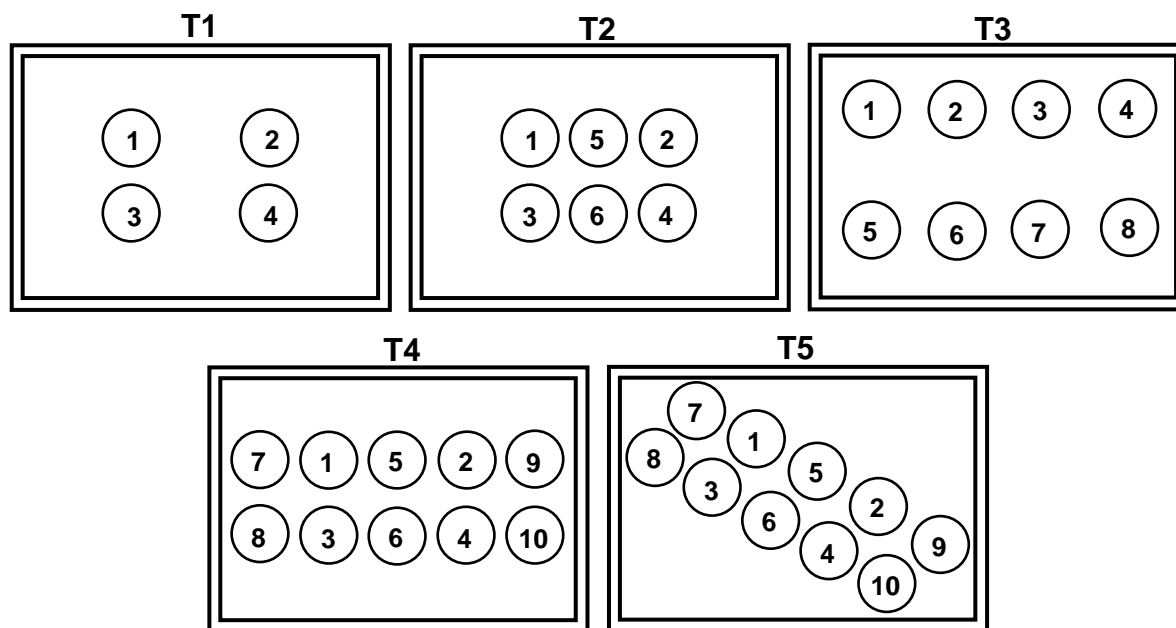


Figura 35. Distribuições dos frascos no banho de ultrassom 1. T1) 4 frascos, T2) 6 frascos, T3) 8 frascos, T4) 10 frascos na horizontal, T5) 10 frascos na diagonal.

Os resultados de recuperação de As, Cd, Cr, Ni e Pb obtidos nos ensaios de reprodutibilidade da UAE, estão mostrados nas Figura 36 e 37. Cabe destacar que esses experimentos foram aplicados somente para a amostra de solo. De acordo com os resultados obtidos nos ensaios T1 a T5 (Figura 36 e 37), pode-se observar que as melhores recuperações dos analitos estão na posição central do banho onde, possivelmente, a intensidade das ondas ultrassônicas é maior. Esse fato é concordante com os resultados obtidos no mapeamento dos banhos de ultrassom, no qual pode ser verificado que os orifícios formados pela incidência das ondas sonoras estão na região central do banho (Figura 17a).

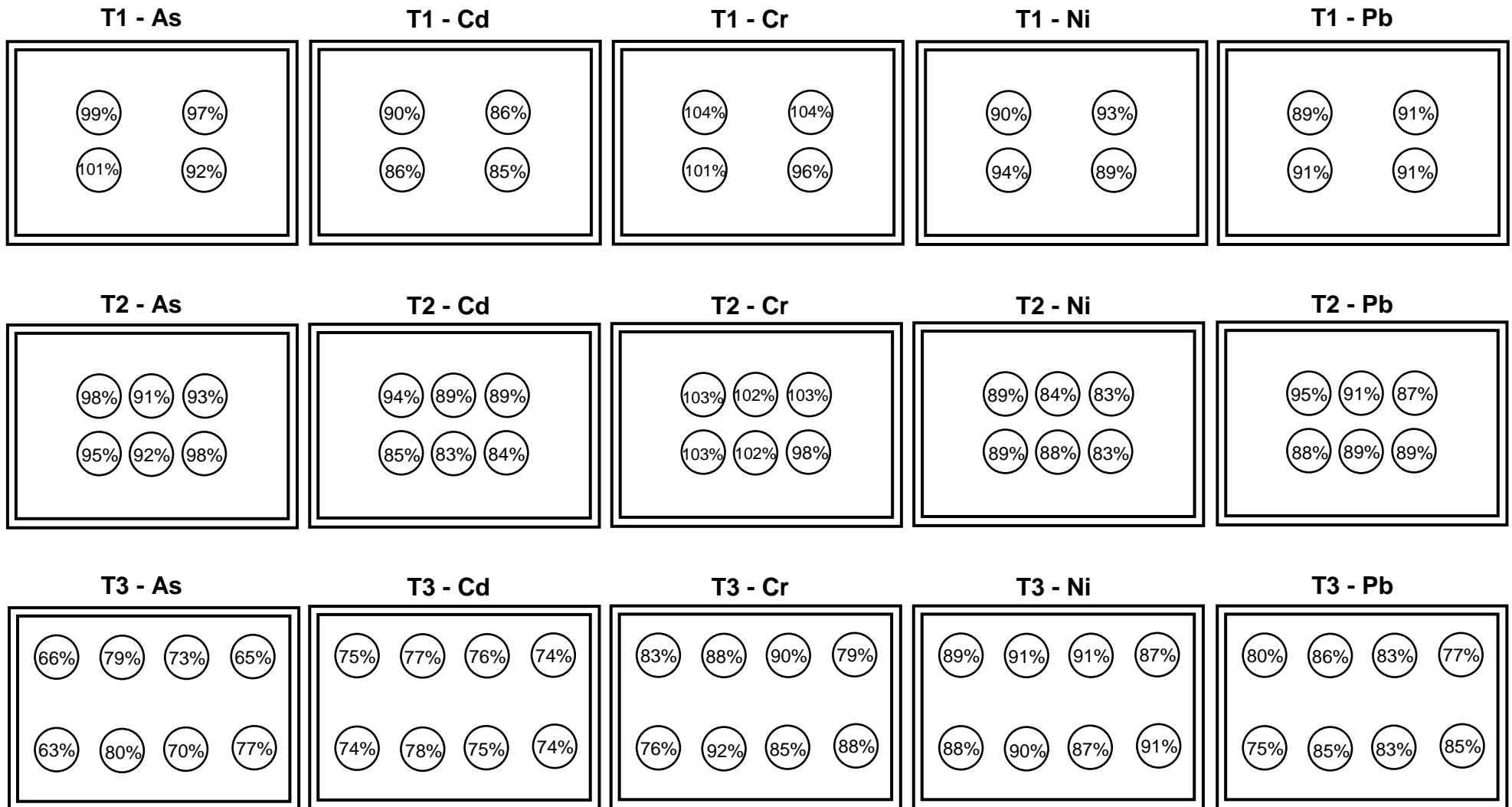


Figura 36. Recuperação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas diferentes posições avaliadas após UAE para T1) 4 frascos, T2) 6 frascos e T3) 8 frascos.

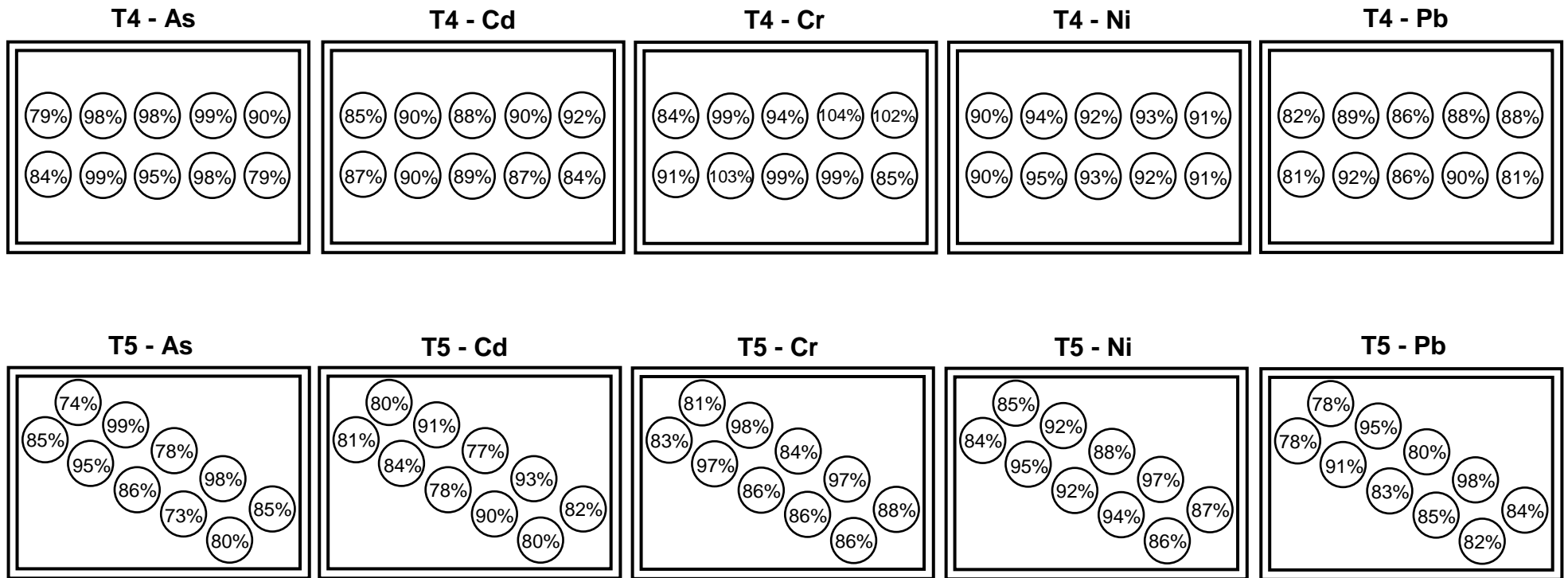


Figura 37. Recuperação de As, Cd, Cr, Ni e Pb nas diferentes posições avaliadas após UAE para T4) 10 frascos na horizontal e T5) 10 frascos na diagonal.

No ensaio T1 a extração foi feita sonicando 4 frascos ao mesmo tempo e a recuperação dos analitos nas 4 posições selecionadas, foi considerada satisfatória, variando entre 85 a 104% para todos os analitos. O mesmo pode ser observado no ensaio T2, onde 6 frascos foram posicionados no centro do banho de ultrassom e as recuperações variaram entre 83 e 103%.

O experimento T3 foi feito sonicando 8 frascos ao mesmo tempo, porém com as posições deslocadas para as laterais do banho (eixo x). Foi observada uma diminuição na recuperação dos analitos frente aos outros ensaios, pois esses 8 frascos foram posicionados em locais de menor concentração das ondas ultrassônicas. Para este ensaio, a recuperação dos analitos variou entre 63 a 92%, sendo que as maiores recuperações foram para Cr e Ni.

Os ensaios T4 e T5 foram feitos com 10 frascos e, para ambos, foram observadas recuperações satisfatórias, principalmente nas 6 posições centrais do banho. As posições 7, 8, 9 e 10 (Figura 35) que ficaram próximas das laterais, mostraram recuperações um pouco inferiores quando comparadas às demais posições. Para o ensaio T4 as recuperações variaram de 79 a 104%. A recuperação dos analitos obtida no ensaio T5 foram um pouco inferiores quando comparado com o T4 e variou entre 73 e 99%.

4.9 Caracterização do sólido após UAE empregando a microscopia eletrônica de varredura

Após o procedimento de UAE, as amostras de solo e sedimento foram filtradas, secas e inseridas no microscópio eletrônico de varredura para avaliação do sólido. As imagens obtidas pelo MEV das amostras antes e depois da extração estão mostradas na Figura 38.

A análise por MEV foi feita para avaliar os efeitos do ultrassom na superfície do sólido, uma vez que a exposição de sistemas sólido-líquido ao ultrassom resulta na formação de bolhas de cavitação nas vizinhanças do sólido, podendo levar à desagregação do material, conseqüentemente, a redução no tamanho de partícula e alteração na superfície do sólido. Esses efeitos ocorrem, principalmente, pela ação dos microjatos liberados na implosão das bolhas de cavitação.³⁴

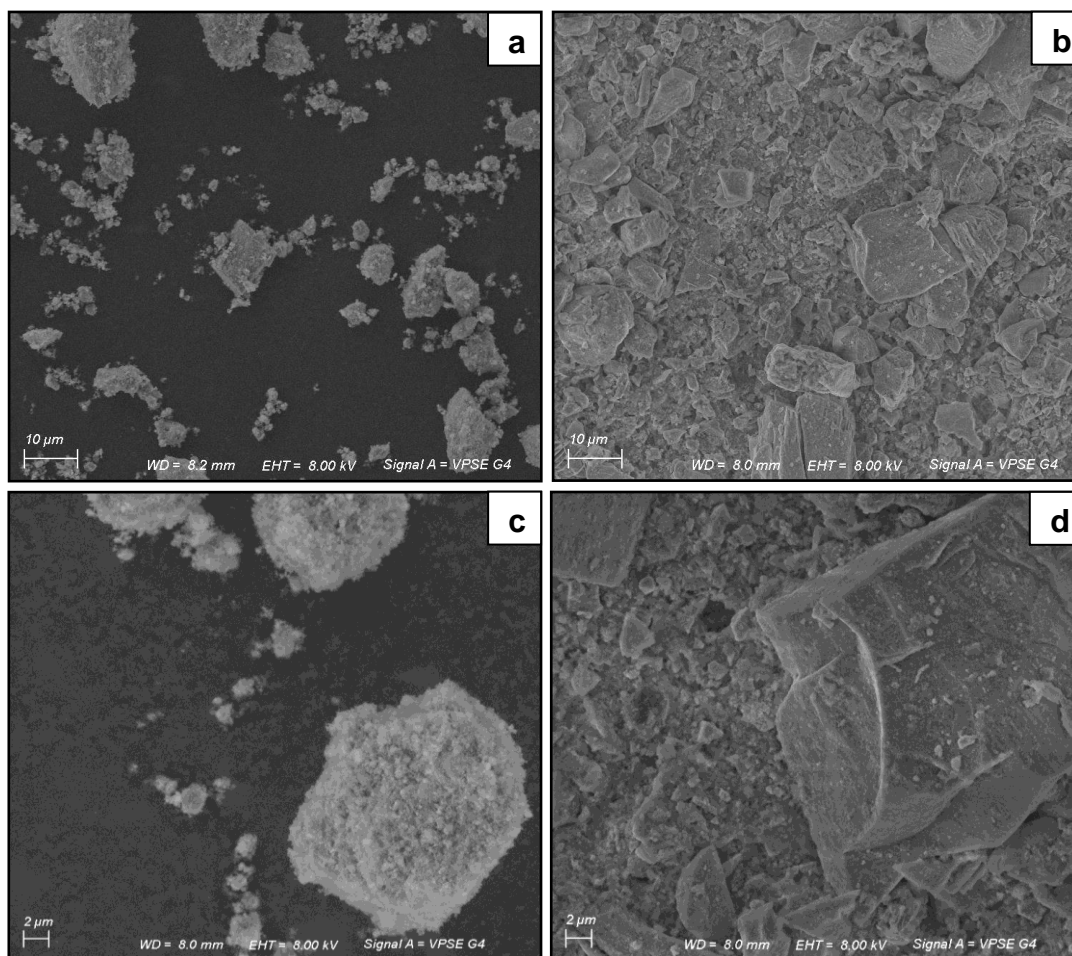


Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura de solo e sedimento para a) sedimento antes da UAE, b) sedimento após a UAE, c) solo antes da UAE e d) solo após a UAE.

Como mostrado na Figura 38, para ambas as amostras é possível verificar a diferença na superfície do sólido antes (Figura 38a e 38c) e depois (Figura 38b e 38d) da UAE. Após a exposição do sólido às ondas ultrassônicas a superfície tornou mais lisa e com aspecto mais regular, o que confirma os efeitos provocados pela cavitação.

Em relação aos efeitos do ultrassom em sistemas sólido-líquido, cabe salientar outros efeitos que podem ser provocados pela ação dos microjatos liberados, como o aumento da atividade química a partir de espécies presentes no meio líquido, pela geração de radicais livres, a diminuição do gradiente de concentração nas proximidades do material sólido, pelo microfluxo de matéria no meio sonificado e, ainda, à fusão do sólido (dependendo do material) devido às temperaturas elevadas atingidas no momento do colapso das bolhas de cavitação.^{34,67}

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho, foi possível concluir que o método de UAE proposto é adequado para extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em amostras de solo e sedimento para subsequente determinação por ICP-MS. Na condição otimizada, a extração foi feita no sistema de banho de ultrassom de 200 W de potência e 35 kHz de frequência, utilizando 60% da amplitude, 80 °C e 25 min de sonicação. Foram utilizados 60 mg de amostra e 20 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ com 250 µL de HF como solução extratora. Nessa condição, as recuperações dos analitos ficaram entre 87 e 104%.

O uso de HF na solução extratora foi necessário em função do alto teor de silicatos nas amostras, uma vez que alguns dos elementos avaliados, como As, Cr, Ni e Pb ficam adsorvidos no material silicatado. Esses elementos encontram-se ligados nos interstícios argilosos da matriz ou trocados na forma de complexos, sendo necessário o uso de um reagente que conseguisse agir na matriz silicatada e liberar os analitos para o extrato. Mesmo sendo necessária a adição de HF na solução extratora, o volume utilizado (250 µL) é bastante reduzido quando comparado com o método oficial (EPA), o qual utiliza 1,5 mL deste ácido.

Em relação aos sistemas de ultrassom utilizados, a recuperação dos analitos não mostrou diferença significativa entre os equipamentos de *cup horn* e banhos utilizados. Assim, o banho de ultrassom foi selecionado por viabilizar a extração com um número maior de frascos simultaneamente (até 10 frascos para o banho selecionado). Uma boa eficiência de extração é alcançada desde que os frascos fiquem posicionados na região de maior intensidade das ondas ultrassônicas, normalmente, no centro do banho. Banhos de ultrassom são também de mais baixo custo em relação aos outros sistemas de ultrassom, facilitando a aquisição do equipamento por laboratórios de análise de rotina.

Os LDs obtidos para o método proposto foram de 0,075, 0,002, 0,174, 0,156 e 0,024 µg g⁻¹ e os LQs foram de 0,121, 0,004, 0,216, 0,200 e 0,030 µg g⁻¹ para As, Cd, Cr, Ni e Pb, respectivamente. Esses valores foram considerados baixos e satisfatórios quando comparados com os obtidos pelo método comparativo (método

EPA 3052), o qual apresentou LDs de 1,76, 0,010, 11,4, 8,70, 0,273 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os respectivos elementos. Mesmo com a utilização uma quantidade reduzida de amostra no método proposto em relação ao método comparativo, os valores de LDs ainda foram menores. Isso pode ser explicado pela reduzida quantidade de ácido utilizada na UAE em comparação com as utilizadas no método EPA 3052 onde, além de se utilizar ácidos concentrados é feita a combinação de três ácidos (HNO_3 , HCl e HF), o que necessita elevadas diluições na etapa de quantificação dos analitos.

Os efeitos dos microjatos, provocados pela implosão das bolhas de cavitação, na extração dos analitos, podem ser verificados observando a superfície dos sólidos nas imagens de microscopia eletrônica de varredura antes e após a aplicação do ultrassom. Após a UAE as superfícies dos sólidos mostraram um aspecto mais liso e regular quando comparado com a superfície antes da UAE. Para fins comparativos, também foi utilizada a extração por agitação mecânica, a qual mostrou resultados de recuperação dos analitos inferiores a UAE.

A aplicação do método de UAE para posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em amostras de solo e sedimento por ICP-MS, dispensa o uso de ácidos concentrados, utiliza um reduzido volume de HF , o que reduz os danos aos equipamentos com materiais de quartzo (especialmente durante a etapa de quantificação), o tempo de preparo de amostra é reduzido em comparação com os métodos de decomposição por via úmida, dispensando as etapas de descontaminação dos frascos (etapa necessária na decomposição por via úmida), os custos para aquisição de sistemas de ultrassom são inferiores aos fornos de micro-ondas utilizados na decomposição e, também, por utilizar potências efetivas inferiores aos fornos micro-ondas, apresentam menor consumo energético.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meurer, E. J. Fundamentos de Química do Solo, 3ª ed., Evangraf, Porto Alegre, 2006, 285 p.
2. Krug, F. J. Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar, 1ª ed., Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, Piracicaba, 2010, 340 p.
3. Chang, R., Goldsby, K. A. Química, 11ª ed., AMGH, Porto Alegre, 2013, 1135 p.
4. Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R. N., Dee, S. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography, *Analytica Chimica Acta* 371 (1998) 217-225.
5. Linge, K. L. Trace element determination by ICP-AES and ICP-MS: developments and applications reported during 2006 and 2007, *Geostandards and Geoanalytical Research* 32 (2008) 453-468.
6. Medved, J., Stresko, V., Kubova, J., Polakovicova, J. Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 360 (1998) 219-224.
7. Stone, J. A rapid fusion method for separation of beryllium-10 from soils and silicates, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 555-561.
8. Uchida, S., Tagami, K., Tabei, K. Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 535 (2005) 317-323.
9. United States Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 3052, 1996.
10. United States Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, 3051A, 2007.
11. Murko, S., Milacic, R., Veber, M., Scancar, J. Determination of Cd, Pb and As in sediments of the Sava River by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of the Serbian Chemical Society* 75 (2010) 113-128.
12. Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Analytica Chimica Acta* 424 (2000) 289-296.

13. 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* 82 (2010) 1421-1425.
14. Stewart, I. I., Olesik, J. W. Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 843-854.
15. Suslick, K. S. The chemical effects of ultrasound, *Scientific American* 260 (1989) 80-86.
16. Capelo, J. L., Maduro, C., Vilhena, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry: An overview, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 225-232.
17. Trindade, A. S. N., Dantas, A. F., Lima, D. C., Ferreira, S. L. C., Teixeira, L. S. G. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry* 185 (2015) 145-150.
18. Luchese, E. B. Fundamentos da Química do Solo: Teoria e Prática, Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 2001, 159 p.
19. EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solo, Sistema brasileiro de classificação de solos, 2ª ed., Rio de Janeiro, 2006, 306 p.
20. Ker, J. C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão, *Geonomos* 5 (2013) 17-40.
21. Melo, V. F., Alleoni, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo - Parte II - Aplicações, SBCS, Viçosa, MG, 2009, 685 p.
22. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. Trace Elements in Soils and Plants, 3ª ed., CRC Press, Boca Raton, 2001, 331 p.
23. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B. Trace Elements from Soil to Human, Springer, Berlin, 2007, 550 p.
24. Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., Friberg, L. T. Handbook on the Toxicology of Metals, 3ª ed., Elsevier, Oxford, 2007, 975 p.
25. Mester, Z., Sturgeon, R. Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 2003, 1286 p.
26. Crock, J. G., Lichte, F. E. Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry, *Analytical Chemistry* 54 (1982) 1329-1332.
27. Madinabeitia, S. G. d., Lorda, M. E. S., Ibarguchi, J. I. G. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and

- inductively coupled plasma mass spectrometry techniques, *Analytica Chimica Acta* 625 (2008) 117-130.
28. Oliveira, J. S. S., Picoloto, R. S., Bizzi, C. A., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.
 29. Mitra, S. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Wiley, New Jersey, 2003, 458 p.
 30. Flores, E. M. M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, Elsevier, Oxford, 2014, 400 p.
 31. Chand, V., Prasad, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques, *Microchemical Journal* 111 (2013) 53-61.
 32. Chen, D., Sharma, S. K., Mudhoo, A. Handbook on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability, CRC Press, Boca Raton, 2012, 704 p.
 33. Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V., Weiss, J. Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing, Springer, London, 2011, 665 p.
 34. Mason, T. J. Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry, Royal society of chemistry, Cambridge, 1990, 156 p.
 35. Kredrinskii, V. K. The role of cavitation effects in the mechanisms of destruction and explosive processes, *Shock Waves* 7 (1997) 63-76.
 36. Brennen, C. E. Cavitation and Bubble Dynamics, Oxford University Press, New York, 1995, 294 p.
 37. Suslick, K. S. Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439-1445.
 38. Capelo, J. L., Maduro, C., Mota, A. M. Evaluation of focused ultrasound and ozonolysis as sample treatment for direct determination of mercury by FI-CV-AAS: Optimization of parameters by full factorial design, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 98-106.
 39. Zhou, G., Fu, L., Li, X. Optimization of ultrasound-assisted extraction conditions for maximal recovery of active monacolins and removal of toxic citrinin from red yeast rice by a full factorial design coupled with response surface methodology, *Food Chemistry* 170 (2015) 186-192.
 40. Jalbani, N., Kazi, T. G., Arain, B. M., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Sarfraz, R. A. Application of factorial design in optimization of ultrasonic-assisted extraction of aluminum in juices and soft drinks, *Talanta* 70 (2006) 307-314.
 41. Castro, M., Baccan, N. Application of factorial design in optimization of preconcentration procedure for copper determination in soft drink by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 65 (2005) 1264-1269.

42. Kazi, T. G., Afridi, H. I., Kazi, G. H., Jamali, M. K., Arain, M. B., Jalbani, N. Evaluation of essential and toxic metals by ultrasound-assisted acid leaching from scalp hair samples of children with macular degeneration patients, *Clinica Chimica Acta* 369 (2006) 52-60.
43. Broekaert, J. A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 311 p.
44. Burylin, M. Y. Specific features of the determination of arsenic in soils by electrothermal atomic absorption spectrometry with the injection of suspensions, *Journal of Analytical Chemistry* 70 (2014) 39-43.
45. Dias, L. F., Saint'Pierre, T. D., Maia, S. M., Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., Welz, B., Curtius, A. J. Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.
46. Agatemor, C., Beauchemin, D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 66-83.
47. Fraser, M. M., Beauchemin, D. Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy - part 1: elemental ions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1705-1731.
48. Fraser, M. M., Beauchemin, D. Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma mass spectrometry - part 2: polyatomic ions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 2479-2495.
49. Lambkin, D. C., Alloway, B. J. The problem of arsenic interference in the analysis of soils for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Science of The Total Environment* 256 (2000) 77-81.
50. Al-Merey, R., Al-Masri, M. S., Bozou, R. Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples, *Analytica Chimica Acta* 452 (2002) 143-148.
51. Brunori, C., Ipolyi, I., Macaluso, L., Morabito, R. Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials, *Analytica Chimica Acta* 510 (2004) 101-107.
52. Hristozov, D., Domini, C. E., Kmetov, V., Stefanova, V., Georgieva, D., Canals, A. Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis, *Analytica Chimica Acta* 516 (2004) 187-196.
53. Vallejuelo, S. F.-O., Barrena, A., Arana, G., Diego, A., Madariaga, J. M. Ultrasound energy focused in a glass probe: An approach to the simultaneous and fast extraction of trace elements from sediments, *Talanta* 80 (2009) 434-439.

54. Kazi, T. G., Jamali, M. K., Siddiqui, A., Kazi, G. H., Arain, M. B., Afridi, H. I. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples, *Chemosphere* 63 (2006) 411-420.
55. De La Calle, I., Cabaleiro, N., Lavilla, I., Bendicho, C. Analytical evaluation of a cup-horn sonoreactor used for ultrasound-assisted extraction of trace metals from troublesome matrices, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 874-883.
56. Pumure, I., Renton, J. J., Smart, R. B. Ultrasonic extraction of arsenic and selenium from rocks associated with mountaintop removal/valley fills coal mining: Estimation of bioaccessible concentrations, *Chemosphere* 78 (2010) 1295-1300.
57. De La Calle, I., Cabaleiro, N., Lavilla, I., Bendicho, C. Ultrasound-assisted extraction of antimony and cobalt from inorganic environmental samples using a cup-horn sonoreactor prior to their determination by electrothermal-atomic absorption spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91 (2011) 1401-1411.
58. Stanišić, S. M., Ignjatović, L. M., Anđelković, I., Stević, M. C., Tasić, A. M., Biserčić, M. S. Ultrasound-assisted extraction of matrix elements and heavy metal fractions associated with Fe, Al and Mn oxyhydroxides from soil, *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (2012) 1287.
59. Pontes, F. V. M., Carneiro, M. C., de Souza, E. M. F., da Silva, L. I. D., Monteiro, M. I. C., Neto, A. A. Faster extraction of heavy metals from soils using vacuum and ultrasonic energy, *Journal of AOAC International* 96 (2013) 1109-1113.
60. Khan, S., Kazi, T. G., Kolachi, N. F., Afridi, I., Ullah, N. Sequential extraction of vanadium in different soil samples using conventional and ultrasonic devices, *Journal of AOAC International* 96 (2013) 650-656.
61. Garcia-Casillas, D., Garcia-Salgado, S., Quijano, M. A. Accuracy evaluation of ultrasound probe sonication and microwave-assisted extraction systems for rapid single extraction of metals in soils, *Analytical Methods* 6 (2014) 8403-8412.
62. Frena, M., Quadros, D. P. C., Castilho, I. N. B., de Gois, J. S., Borges, D. L. G., Welz, B., Madureira, L. A. S. A novel extraction-based procedure for the determination of trace elements in estuarine sediment samples by ICP-MS, *Microchemical Journal* 117 (2014) 1-6.
63. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2216-98, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 1998.
64. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2974-00, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 2000.

65. Bhering, S. B., Santos, H. G. Mapa de Solos do Estado do Paraná: Legenda Atualizada, EMBRAPA/IAPAR, Rio de Janeiro, 2008, 74 p.
66. Rodrigues, M. I., Iemma, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimizações de Processos, 3ª ed., Carita Editora, Campinas, SP, 2014, 358 p.
67. Mason, T. J. Advances in Sonochemistry, JAI PRESS INC., Connecticut, 1999, 312 p.
68. Castro, M. D. L., Capote, F. P. Analytical Applications of Ultrasound - Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier, Oxford, 2007, 398 p.
69. Melo, V. F., Alleoni, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo - Parte I - Conceitos Básicos, SBCS, Viçosa, MG, 2009, 695 p.
70. Sardans, J., Montes, F., Peñuelas, J. Electrothermal atomic absorption spectrometry to determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in soils and sediments: A review and perspectives, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 20 (2011) 447-491.
71. Montaser, A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York, 1998, 964 p.
72. Voth-Beach, L. M., Shrader, D. E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2 (1987) 45-50.
73. Tadeo, J. L., Sánchez-Brunete, C., Albero, B., García-Valcárcel, A. I. Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 2415-2440.
74. Krasnodębska-Ostręga, B., Kaczorowska, M., Golimowski, J. Ultrasound-assisted extraction for the evaluation of element mobility in bottom sediment collected at mining and smelting Pb–Zn ores area in Poland, *Microchimica Acta* 154 (2006) 39-43.

ANEXO 1

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* 130 W – 20 kHz utilizando o delineamento fatorial fracionado. Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	4,083896	0,107590	37,95793	0,000000	-
Temperatura	1,485758	0,117244	12,67240	0,000000	160,5898
Amplitude	0,055244	0,117244	0,47119	0,645311	0,2220
Volume de HF	0,478777	0,117244	4,08361	0,001292	16,6759
Massa	-0,924840	0,117244	-7,88819	0,000003	62,2236
Tempo	-0,022194	0,117244	-0,18930	0,852780	0,0358

$R^2 = 0,95757$. Soma dos quadrados residual = 0,2199368

Cd					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,104607	0,017241	6,06745	0,000040	-
Temperatura	0,047538	0,018788	2,53030	0,025111	6,402403
Amplitude	0,002491	0,018788	0,13260	0,896541	0,017583
Volume de HF	0,008329	0,018788	0,44333	0,664813	0,196544
Massa	-0,034029	0,018788	-1,81126	0,093258	3,280674
Tempo	-0,004405	0,018788	-0,23445	0,818288	0,054967

$R^2 = 0,4336$. Soma dos quadrados residual = 0,0056476

Cr

Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	2,510580	0,393473	6,380561	0,000024	-
Temperatura	0,214804	0,428778	0,500969	0,624768	0,250970
Amplitude	0,097413	0,428778	0,227188	0,823811	0,051614
Volume de HF	-0,281849	0,428778	-0,657332	0,522436	0,432086
Massa	-0,076179	0,428778	-0,177665	0,861724	0,031565
Tempo	-0,065893	0,428778	-0,153677	0,880225	0,023617

$R^2 = 0,05728$. Soma dos quadrados residual = 2,941603

Ni

Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	40,31746	0,542553	74,3107	0,000000	-
Temperatura	14,62240	0,591233	24,7320	0,000000	611,6743
Amplitude	1,76342	0,591233	2,9826	0,013746	8,8960
Volume de HF	5,80428	0,591233	9,8172	0,000002	96,3783
Massa	-6,34485	0,591233	-10,7316	0,000001	115,1663
Tempo	-0,71504	0,591233	-1,2094	0,254320	1,4627
Amplitude x Massa	-2,47458	0,591233	-4,1855	0,001871	17,5180
Volume de HF x Massa	-2,49923	0,591233	-4,2271	0,001752	17,8688
Volume de HF x Tempo	-2,58152	0,591233	-4,3663	0,001407	19,0648

$R^2 = 0,98886$. Soma dos quadrados residual = 5,592903

Pb

Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	3,481104	0,392667	8,86528	0,000001	-
Temperatura	-0,503915	0,427899	-1,17765	0,260046	1,386858
Amplitude	0,235769	0,427899	0,55099	0,590983	0,303592
Volume de HF	0,222887	0,427899	0,52089	0,611203	0,271324
Massa	0,572109	0,427899	1,33702	0,204143	1,787618
Tempo	0,647853	0,427899	1,51403	0,153946	2,292295

$R^2 = 0,31729$. Soma dos quadrados residual = 2,929562

ANEXO 2

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* 750 W – 20 kHz utilizando o delineamento fatorial fracionado. Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	3,88451	0,100280	38,7367	0,000000	-
Temperatura	0,97470	0,109277	8,9195	0,000001	79,5580
Amplitude	0,06204	0,109277	0,5677	0,580683	0,3223
Volume de HF	0,33796	0,109277	3,0927	0,009316	9,5647
Massa	-1,23304	0,109277	-11,2836	0,000000	127,3185
Tempo	0,32984	0,109277	3,0184	0,010695	9,1107
Amplitude x tempo	0,29110	0,109277	2,6638	0,020645	7,0960

$R^2 = 0,95101$. Soma dos quadrados residual = 0,1910643

Cd					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,097856	0,011904	8,22044	0,000002	-
Temperatura	0,020676	0,012972	1,59387	0,134978	2,54043
Amplitude	-0,003986	0,012972	-0,30731	0,763475	0,09444
Volume de HF	0,041176	0,012972	3,17422	0,007322	10,07565
Massa	-0,030202	0,012972	-2,32822	0,036684	5,42061
Tempo	-0,004261	0,012972	-0,32844	0,747809	0,10787

$R^2 = 0,58385$. Soma dos quadrados residual = 0,0026924

Cr					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	2,558581	0,276491	9,253747	0,000000	-
Temperatura	-0,202590	0,301299	-0,672388	0,513111	0,452106
Amplitude	-0,212276	0,301299	-0,704534	0,493529	0,496368
Volume de HF	0,775845	0,301299	2,574995	0,023074	6,630600
Massa	0,071533	0,301299	0,237415	0,816035	0,056366
Tempo	-0,170771	0,301299	-0,566783	0,580517	0,321242

$R^2 = 0,37967$. Soma dos quadrados residual = 1,452502

Ni					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	41,1059	1,061161	38,7367	0,000000	-
Temperatura	10,3143	1,156373	8,9195	0,000001	79,5580
Amplitude	0,6565	1,156373	0,5677	0,580683	0,3223
Volume de HF	3,5763	1,156373	3,0927	0,009316	9,5647
Massa	-13,0480	1,156373	-11,2836	0,000000	127,3185
Tempo	3,4904	1,156373	3,0184	0,010695	9,1107
Amplitude x Tempo	3,0804	1,156373	2,6638	0,020645	7,0960

$R^2 = 0,95101$. Soma dos quadrados residual = 21,39518

Pb					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	3,171363	0,342590	9,25703	0,000000	-
Temperatura	-0,438087	0,373329	-1,17346	0,261662	1,377015
Amplitude	0,214494	0,373329	0,57454	0,575408	0,330101
Volume de HF	-0,223639	0,373329	-0,59904	0,559441	0,358849
Massa	0,411091	0,373329	1,10115	0,290802	1,212534
Tempo	-0,366504	0,373329	-0,98172	0,344157	0,963771

$R^2 = 0,24604$. Soma dos quadrados residual = 2,229989

ANEXO 3

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de ultrassom do tipo *cup horn* 130 W – 20 kHz utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	7,48267	0,250201	29,90666	0,000000	-
Massa (L)	-1,00898	0,235130	-4,29117	0,003605	18,41415
Massa (Q)	0,08872	0,259038	0,34250	0,742031	0,11730
Tempo (L)	1,37565	0,235130	5,85061	0,000630	34,22960
Tempo (Q)	-0,80586	0,259038	-3,11099	0,017057	9,67828
Amplitude (L)	-0,39289	0,235130	-1,67093	0,138660	2,79201
Amplitude (Q)	-0,06033	0,259038	-0,23289	0,822509	0,05424
Massa (L) x Tempo (L)	0,69571	0,307077	2,26559	0,057852	5,13291
Massa (L) x Amplitude (L)	0,18213	0,307077	0,59310	0,571768	0,35177
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,56084	0,307077	1,82638	0,110531	3,33565

$R^2 = 0,91551$. Soma dos quadrados residual = 0,1885923

Cd					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,120871	0,034103	3,54423	0,009416	-
Massa (L)	-0,043994	0,032049	-1,37269	0,212210	1,88427
Massa (Q)	0,116801	0,035308	3,30807	0,012976	10,94335
Tempo (L)	0,122936	0,032049	3,83585	0,006409	14,71375
Tempo (Q)	-0,012177	0,035308	-0,34487	0,740323	0,11893
Amplitude (L)	0,039549	0,032049	1,23400	0,257021	1,52276
Amplitude (Q)	0,015696	0,035308	0,44453	0,670077	0,19761
Massa (L) x Tempo (L)	0,006066	0,041856	0,14494	0,888846	0,02101
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,016000	0,041856	-0,38227	0,713599	0,14613
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,108563	0,041856	2,59373	0,035750	6,72742

$R^2 = 0,84418$. Soma dos quadrados residual = 0,0035038

Cr					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	1,637047	0,457278	3,579984	0,008976	-
Massa (L)	-0,303749	0,429734	-0,706830	0,502516	0,49961
Massa (Q)	1,478434	0,473429	3,122824	0,016777	9,75203
Tempo (L)	1,406510	0,429734	3,272976	0,013618	10,71237
Tempo (Q)	-0,069837	0,473429	-0,147513	0,886886	0,02176
Amplitude (L)	0,570821	0,429734	1,328312	0,225744	1,76441
Amplitude (Q)	0,193892	0,473429	0,409548	0,694380	0,16773
Massa (L) x Tempo (L)	0,072953	0,561227	0,129988	0,900233	0,01690
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,256050	0,561227	-0,456233	0,662040	0,20815
Tempo (L) x Amplitude (L)	1,327459	0,561227	2,365280	0,049952	5,59455

$R^2 = 0,81018$. Soma dos quadrados residual = 0,6299514

Ni					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	79,18166	2,647626	29,90666	0,000000	-
Massa (L)	-5,33854	1,244075	-4,29117	0,003605	18,41415
Massa (Q)	0,46942	1,370569	0,34250	0,742031	0,11730
Tempo (L)	7,27859	1,244075	5,85061	0,000630	34,22960
Tempo (Q)	-4,26383	1,370569	-3,11099	0,017057	9,67828
Amplitude (L)	-2,07876	1,244075	-1,67093	0,138660	2,79201
Amplitude (Q)	-0,31919	1,370569	-0,23289	0,822509	0,05424
Massa (L) x Tempo (L)	3,68101	1,624745	2,26559	0,057852	5,13291
Massa (L) x Amplitude (L)	0,96364	1,624745	0,59310	0,571768	0,35177
Tempo (L) x Amplitude (L)	2,96739	1,624745	1,82638	0,110531	3,33565

$R^2 = 0,91551$. Soma dos quadrados residual = 21,11837

Pb					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	2,311120	0,972820	2,375690	0,049193	-
Massa (L)	0,066417	0,914224	0,072648	0,944118	0,005278
Massa (Q)	0,484275	1,007180	0,480823	0,645307	0,231191
Tempo (L)	-0,854363	0,914224	-0,934522	0,381142	0,873332
Tempo (Q)	0,060280	1,007180	0,059850	0,953948	0,003582
Amplitude (L)	-0,217801	0,914224	-0,238236	0,818521	0,056757
Amplitude (Q)	1,265875	1,007180	1,256851	0,249121	1,579673
Massa (L) x Tempo (L)	-0,843112	1,193964	-0,706146	0,502916	0,498641
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,713257	1,193964	-0,597386	0,569062	0,356870
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,039315	1,193964	0,032928	0,974651	0,001084

$R^2 = 0,91551$. Soma dos quadrados residual = 0,233428

ANEXO 4

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de ultrassom *cup horn* 750 W – 20 kHz utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	7,730121	0,203862	37,91841	0,000000	-
Massa (L)	-0,316072	0,095791	-3,29959	0,013128	10,88727
Massa (Q)	0,005486	0,105531	0,05199	0,959991	0,00270
Tempo (L)	0,692662	0,095791	7,23095	0,000173	52,28657
Tempo (Q)	-0,462871	0,105531	-4,38611	0,003211	19,23794
Amplitude (L)	-0,056796	0,095791	-0,59291	0,571891	0,35154
Amplitude (Q)	0,046599	0,105531	0,44156	0,672124	0,19498
Massa (L) x Tempo (L)	0,208883	0,125102	1,66970	0,138907	2,78791
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,065347	0,125102	-0,52235	0,617545	0,27285
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,142946	0,125102	1,14264	0,290761	1,30562

$R^2 = 0,9289$. Soma dos quadrados residual = 0,1252043

Cd					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,131108	0,075427	1,73821	0,125736	-
Massa (L)	-0,112407	0,035442	-3,17159	0,015673	10,05900
Massa (Q)	0,074787	0,039046	1,91537	0,096988	3,66866
Tempo (L)	-0,020109	0,035442	-0,56739	0,588174	0,32193
Tempo (Q)	0,066472	0,039046	1,70243	0,132460	2,89828
Amplitude (L)	0,003298	0,035442	0,09305	0,928470	0,00866
Amplitude (Q)	-0,004184	0,039046	-0,10716	0,917670	0,01148
Massa (L) x Tempo (L)	0,014510	0,046287	0,31348	0,763048	0,09827
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,049636	0,046287	-1,07235	0,319133	1,14995
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,071241	0,046287	-1,53913	0,167665	2,36892

$R^2 = 0,74163$. Soma dos quadrados residual = 0,0171396

Cr					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	1,71438	1,115962	1,53623	0,168362	-
Massa (L)	-1,34058	0,524372	-2,55655	0,037741	6,535927
Massa (Q)	0,86956	0,577689	1,50524	0,175980	2,265740
Tempo (L)	-0,77908	0,524372	-1,48575	0,180931	2,207443
Tempo (Q)	1,32052	0,577689	2,28586	0,056149	5,225178
Amplitude (L)	0,09848	0,524372	0,18780	0,856363	0,035268
Amplitude (Q)	-0,14818	0,577689	-0,25651	0,804931	0,065799
Massa (L) x Tempo (L)	0,19564	0,684823	0,28568	0,783389	0,081615
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,61989	0,684823	-0,90519	0,395453	0,819362
Tempo (L) x Amplitude (L)	-1,04218	0,684823	-1,52182	0,171865	2,315945

$R^2 = 0,73509$. Soma dos quadrados residual = 3,751856

Ni					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	81,80023	2,157269	37,91841	0,000000	-
Massa (L)	-3,34467	1,013664	-3,29959	0,013128	10,88727
Massa (Q)	0,05806	1,116731	0,05199	0,959991	0,00270
Tempo (L)	7,32975	1,013664	7,23095	0,000173	52,28657
Tempo (Q)	-4,89810	1,116731	-4,38611	0,003211	19,23794
Amplitude (L)	-0,60101	1,013664	-0,59291	0,571891	0,35154
Amplitude (Q)	0,49311	1,116731	0,44156	0,672124	0,19498
Massa (L) x Tempo (L)	2,21041	1,323832	1,66970	0,138907	2,78791
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,69150	1,323832	-0,52235	0,617545	0,27285
Tempo (L) x Amplitude (L)	1,51266	1,323832	1,14264	0,290761	1,30562

$R^2 = 0,9289$. Soma dos quadrados residual = 14,02025

Pb					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	1,733913	1,020848	1,69850	0,133218	-
Massa (L)	-0,642602	0,479679	-1,33965	0,222216	1,794659
Massa (Q)	0,817662	0,528452	1,54728	0,165720	2,394072
Tempo (L)	-0,157334	0,479679	-0,32800	0,752506	0,107583
Tempo (Q)	0,729679	0,528452	1,38079	0,209819	1,906570
Amplitude (L)	0,236756	0,479679	0,49357	0,636716	0,243613
Amplitude (Q)	0,192627	0,528452	0,36451	0,726239	0,132869
Massa (L) x Tempo (L)	0,248146	0,626454	0,39611	0,703819	0,156905
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,430645	0,626454	-0,68743	0,513935	0,472563
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,178905	0,626454	0,28558	0,783463	0,081558

$R^2 = 0,47342$. Soma dos quadrados residual = 3,13956

ANEXO 5

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de banho de ultrassom de 200 W – 35 kHz utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	7,526602	0,153665	48,98046	0,000000	-
Massa (L)	-0,438288	0,072205	-6,07007	0,000506	36,84576
Massa (Q)	-0,175916	0,079546	-2,21149	0,062660	4,89068
Tempo (L)	0,667786	0,072205	9,24851	0,000036	85,53487
Tempo (Q)	-0,440594	0,079546	-5,53884	0,000870	30,67870
Amplitude (L)	0,089178	0,072205	1,23506	0,256649	1,52539
Amplitude (Q)	0,066782	0,079546	0,83954	0,428903	0,70483
Massa (L) x Tempo (L)	0,120841	0,094298	1,28148	0,240839	1,64219
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,084569	0,094298	-0,89682	0,399607	0,80428
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,081799	0,094298	0,86745	0,414441	0,75247

$R^2 = 0,95953$. Soma dos quadrados residual = 0,0711376

Cd					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,119285	0,063226	1,88663	0,101175	-
Massa (L)	-0,002683	0,029709	-0,09029	0,930584	0,00815
Massa (Q)	0,065446	0,032730	1,99958	0,085672	3,99834
Tempo (L)	-0,012984	0,029709	-0,43705	0,675242	0,19101
Tempo (Q)	-0,008417	0,032730	-0,25718	0,804437	0,06614
Amplitude (L)	-0,096159	0,029709	-3,23669	0,014318	10,47616
Amplitude (Q)	0,106944	0,032730	3,26750	0,013722	10,67655
Massa (L) x Tempo (L)	0,000798	0,038800	0,02058	0,984155	0,00042
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,043662	0,038800	-1,12531	0,297556	1,26632
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,066729	0,038800	-1,71984	0,129148	2,95784

$R^2 = 0,80663$. Soma dos quadrados residual = 0,120432

Cr					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	100,9479	2,877607	35,0805	0,000000	-
Massa (L)	0,2210	1,352139	0,1635	0,874765	0,0267
Massa (Q)	-32,8479	1,489621	-22,0512	0,000000	486,2543
Tempo (L)	-0,5059	1,352139	-0,3741	0,719370	0,1400
Tempo (Q)	-33,8237	1,489621	-22,7062	0,000000	515,5725
Amplitude (L)	-1,0925	1,352139	-0,8080	0,445687	0,6528
Amplitude (Q)	-32,8113	1,489621	-22,0266	0,000000	485,1702
Massa (L) x Tempo (L)	-0,0500	1,765875	-0,0283	0,978203	0,0008
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,6138	1,765875	-0,3476	0,738365	0,1208
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,9230	1,765875	-0,5227	0,617326	0,2732

$R^2 = 0,99259$. Soma dos quadrados residual = 24,94651

Ni					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	67,37694	1,430877	47,08788	0,000000	-
Massa (L)	-4,63797	0,672345	-6,89820	0,000232	47,5852
Massa (Q)	2,33102	0,740707	3,14701	0,016220	9,9037
Tempo (L)	7,06652	0,672345	10,51027	0,000015	110,4657
Tempo (Q)	-0,46982	0,740707	-0,63428	0,546059	0,4023
Amplitude (L)	0,94368	0,672345	1,40356	0,203221	1,9700
Amplitude (Q)	4,89925	0,740707	6,61429	0,000300	43,7488
Massa (L) x Tempo (L)	1,27875	0,878073	1,45631	0,188649	2,1208
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,89491	0,878073	-1,01917	0,342047	1,0387
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,86560	0,878073	0,98579	0,357074	0,9718

$R^2 = 0,96901$. Soma dos quadrados residual = 6,1681

Pb					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	13,84378	0,614328	22,5348	0,000000	-
Massa (L)	0,31180	0,577325	0,5401	0,605894	0,2917
Massa (Q)	-7,21239	0,636026	-11,3398	0,000009	128,5904
Tempo (L)	0,86586	0,577325	1,4998	0,177355	2,2493
Tempo (Q)	-7,66473	0,636026	-12,0510	0,000006	145,2259
Amplitude (L)	-1,32872	0,577325	-2,3015	0,054869	5,2970
Amplitude (Q)	-6,82018	0,636026	-10,7231	0,000013	114,9850
Massa (L) x Tempo (L)	0,64553	0,753979	0,8562	0,420243	0,7330
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,29542	0,753979	-0,3918	0,706851	0,1535
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,78362	0,753979	-1,0393	0,333221	1,0802

$R^2 = 0,97331$. Soma dos quadrados residual = 1,136968

ANEXO 6

Tabelas dos coeficientes de regressão gerados para As, Cd, Cr, Ni e Pb, após extrações feitas no sistema de banho de ultrassom de 100 W – 25 kHz utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores destacados em **negrito** indicam os efeitos significativos para as variáveis avaliadas.

As					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	8,118117	0,212739	38,15998	0,000000	-
Massa (L)	-0,600258	0,099963	-6,00483	0,000540	36,05803
Massa (Q)	-0,008260	0,110126	-0,07501	0,942309	0,00563
Tempo (L)	0,927694	0,099963	9,28042	0,000035	86,12614
Tempo (Q)	-0,554436	0,110126	-5,03454	0,001506	25,34663
Amplitude (L)	0,142602	0,099963	1,42655	0,196751	2,03505
Amplitude (Q)	-0,178452	0,110126	-1,62043	0,149171	2,62579
Massa (L) x Tempo (L)	-0,058261	0,130550	-0,44628	0,668875	0,19916
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,371038	0,130550	-2,84212	0,024969	8,07767
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,096841	0,130550	-0,74180	0,482351	0,55026

$R^2 = 0,95828$. Soma dos quadrados residual = 0,1363457

Cd					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	0,342425	0,065848	5,20024	0,001253	-
Massa (L)	-0,066137	0,030941	-2,13753	0,069888	4,569046
Massa (Q)	0,006505	0,034087	0,19084	0,854068	0,036420
Tempo (L)	0,016292	0,030941	0,52655	0,614774	0,277254
Tempo (Q)	-0,036209	0,034087	-1,06226	0,323384	1,128403
Amplitude (L)	0,044056	0,030941	1,42388	0,197493	2,027434
Amplitude (Q)	-0,027733	0,034087	-0,81359	0,442670	0,661929
Massa (L) x Tempo (L)	-0,105695	0,040408	-2,61567	0,034627	6,841716
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,015491	0,040408	-0,38336	0,712828	0,146967
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,010603	0,040408	0,26239	0,800572	0,068850

$R^2 = 0,69264$. Soma dos quadrados residual = 0,0130627

Cr					
Variáveis	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	4,19908	0,776495	5,40774	0,001000	-
Massa (L)	-0,43745	0,364862	-1,19894	0,269558	1,437458
Massa (Q)	0,08822	0,401960	0,21946	0,832551	0,048164
Tempo (L)	-0,31293	0,364862	-0,85767	0,419466	0,735605
Tempo (Q)	-0,17217	0,401960	-0,42832	0,681290	0,183457
Amplitude (L)	0,51791	0,364862	1,41948	0,198722	2,014911
Amplitude (Q)	-0,29419	0,401960	-0,73188	0,488016	0,535647
Massa (L) x Tempo (L)	-1,33271	0,476505	-2,79685	0,026645	7,822359
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,07341	0,476505	-0,15405	0,881918	0,023731
Tempo (L) x Amplitude (L)	0,16261	0,476505	0,34125	0,742932	0,116449

$R^2 = 0,6501$. Soma dos quadrados residual = 1,816455

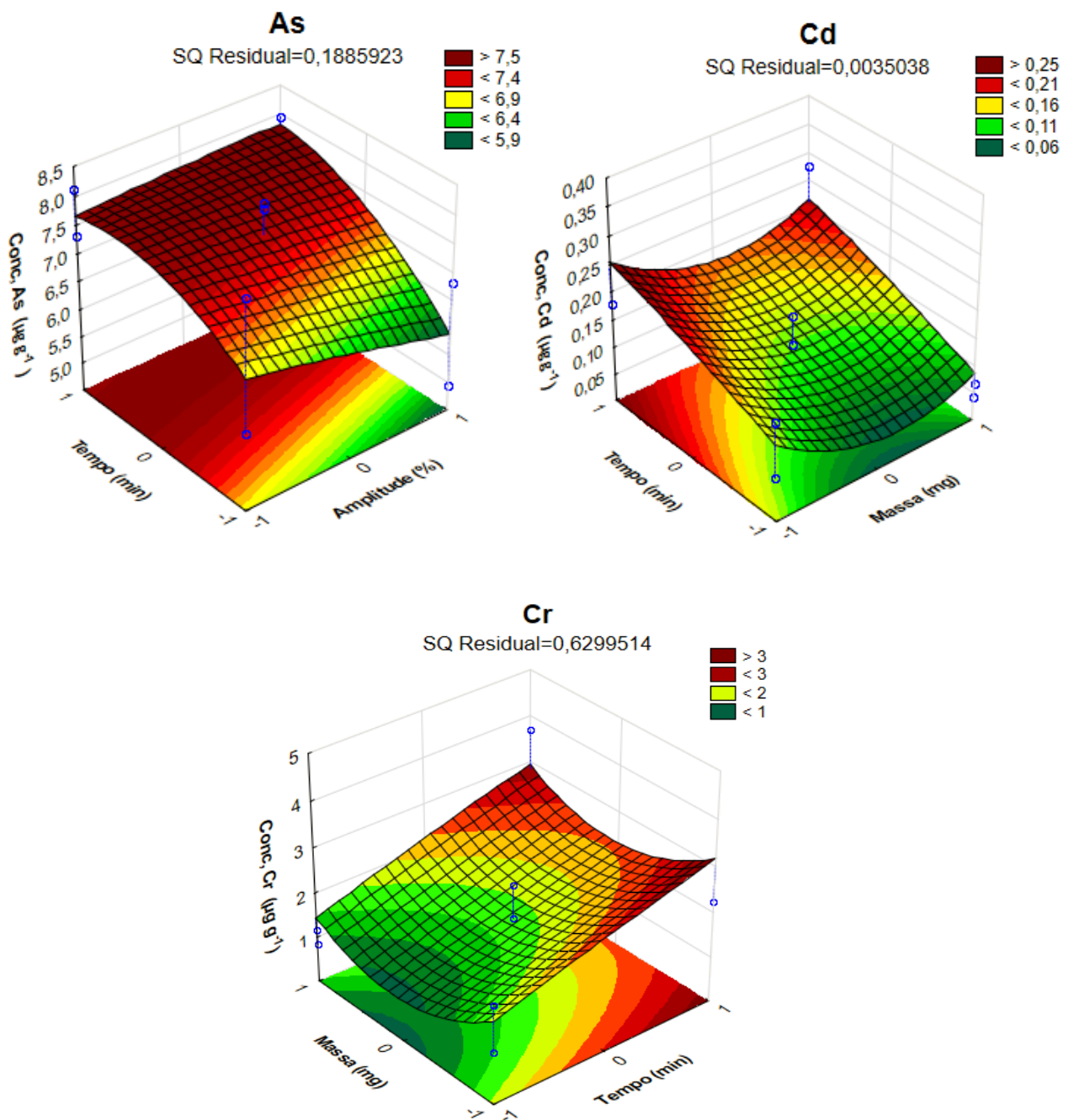
Ni					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	85,90600	2,251207	38,15998	0,000000	-
Massa (L)	-6,35194	1,057804	-6,00483	0,000540	36,05803
Massa (Q)	-0,08741	1,165359	-0,07501	0,942309	0,00563
Tempo (L)	9,81687	1,057804	9,28042	0,000035	86,12614
Tempo (Q)	-5,86705	1,165359	-5,03454	0,001506	25,34663
Amplitude (L)	1,50901	1,057804	1,42655	0,196751	2,03505
Amplitude (Q)	-1,88838	1,165359	-1,62043	0,149171	2,62579
Massa (L) x Tempo (L)	-0,61652	1,381478	-0,44628	0,668875	0,19916
Massa (L) x Amplitude (L)	-3,92633	1,381478	-2,84212	0,024969	8,07767
Tempo (L) x Amplitude (L)	-1,02478	1,381478	-0,74180	0,482351	0,55026

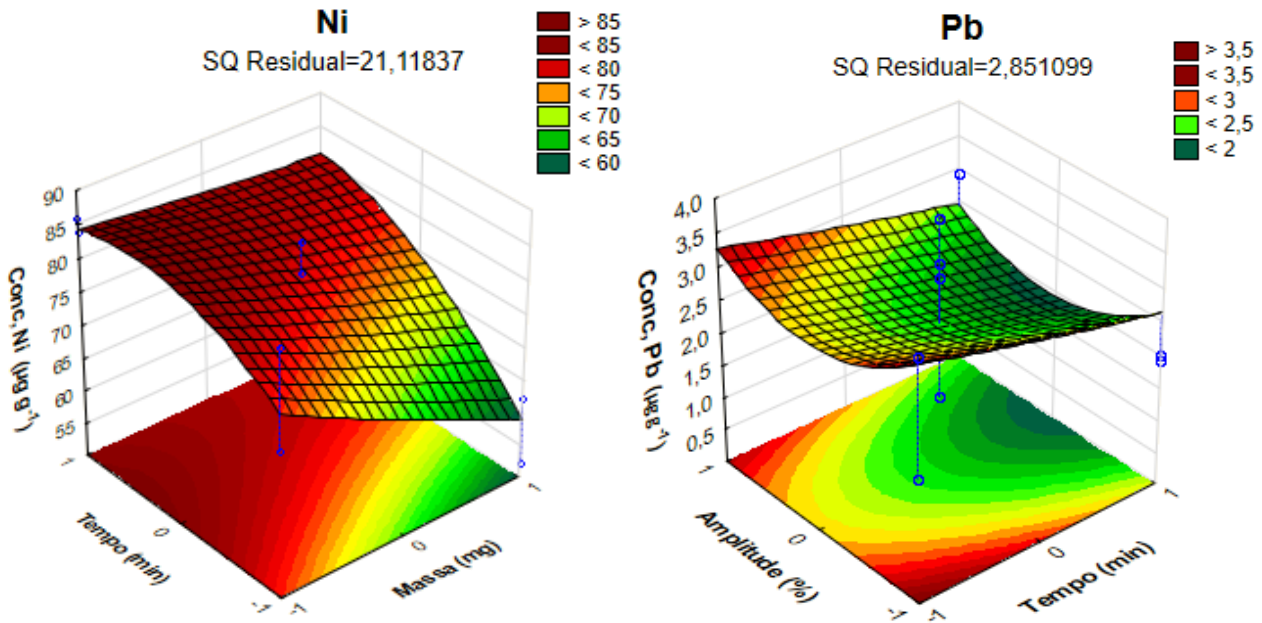
$R^2 = 0,95828$. Soma dos quadrados residual = 15,26785

Pb					
Variáveis	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t-calc	p-valor	F-calc
Média	3,644068	0,544154	6,69676	0,000278	-
Massa (L)	-0,456559	0,255689	-1,78560	0,117330	3,188383
Massa (Q)	0,000166	0,281687	0,00059	0,999546	0,000000
Tempo (L)	0,415706	0,255689	1,62583	0,148013	2,643313
Tempo (Q)	-0,451838	0,281687	-1,60404	0,152739	2,572957
Amplitude (L)	-0,279425	0,255689	-1,09283	0,310645	1,194280
Amplitude (Q)	0,360616	0,281687	1,28020	0,241262	1,638921
Massa (L) x Tempo (L)	-0,703483	0,333926	-2,10670	0,073144	4,438200
Massa (L) x Amplitude (L)	-0,578907	0,333926	-1,73364	0,126577	3,005503
Tempo (L) x Amplitude (L)	-0,302781	0,333926	-0,90673	0,394690	0,822159

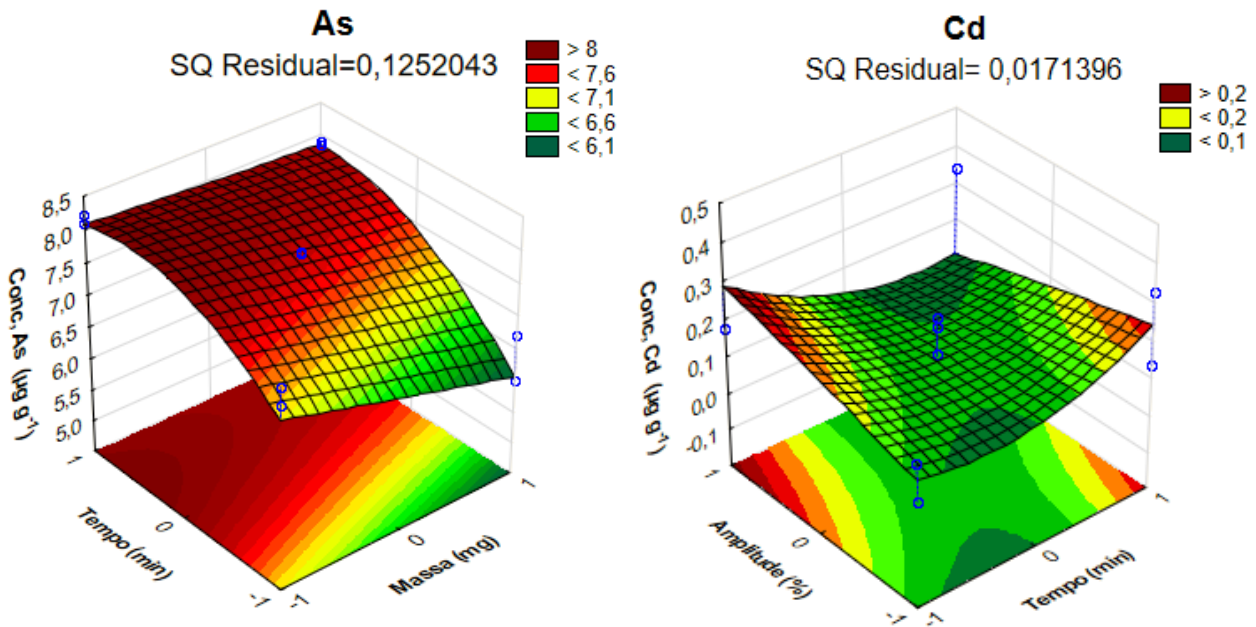
$R^2 = 0,75206$. Soma dos quadrados residual = 0,8920532

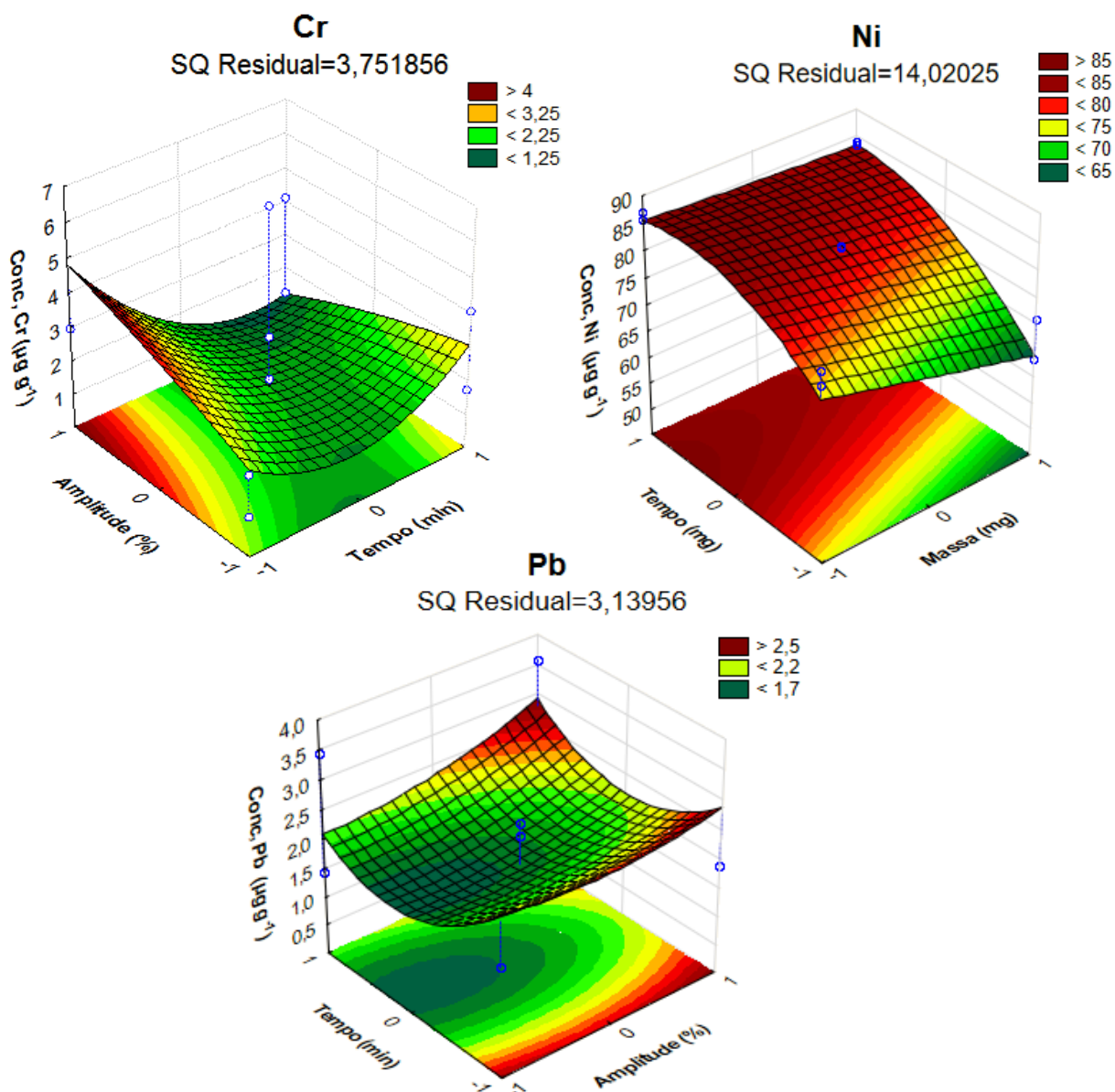
Superfícies de respostas geradas para o sistema de ultrassom do tipo *cup* horn 130 W – 20 kHz.



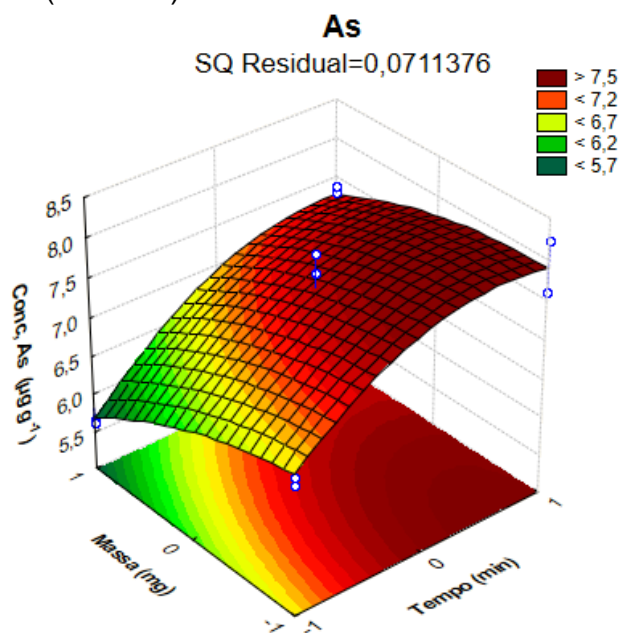


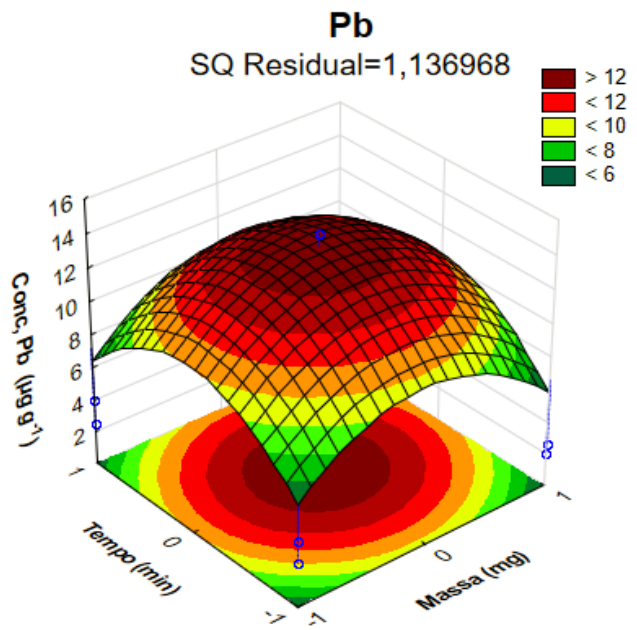
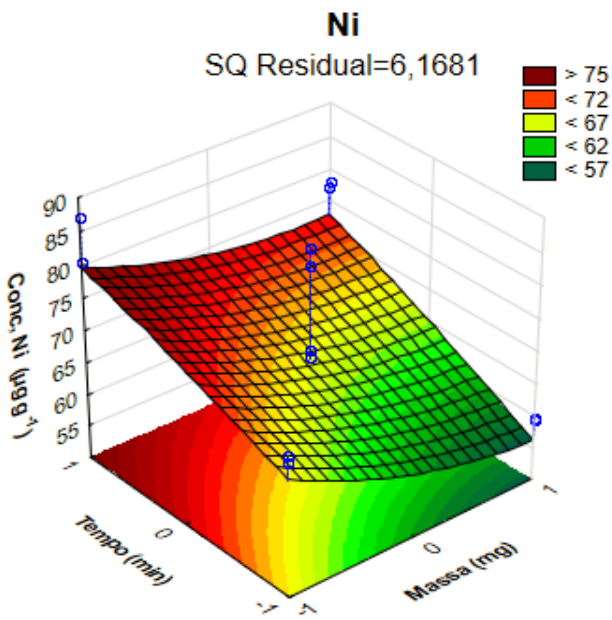
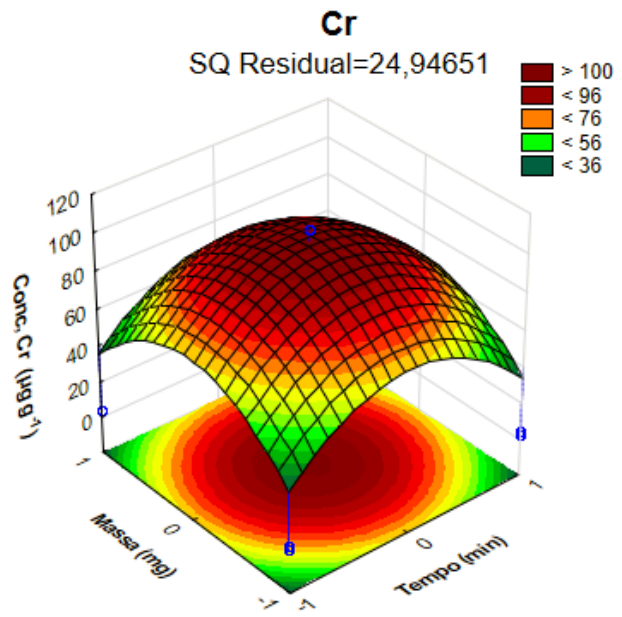
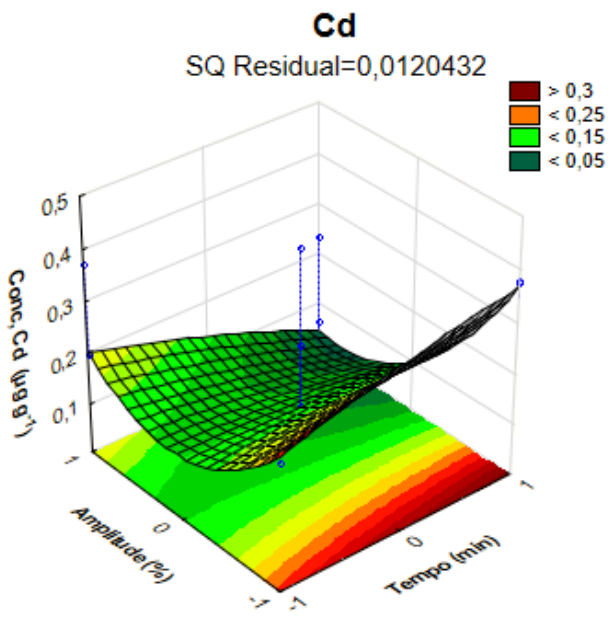
Superfícies de respostas geradas para o sistema de ultrassom do tipo *cup horn* 750 W – 20 kHz.





Superfícies de respostas geradas para o sistema de ultrassom do tipo banho de 200 W – 35 kHz (banho 1).





Superfícies de respostas geradas para o sistema de ultrassom do tipo banho de 100 W – 25 kHz (banho 2).

