

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO

MARCOS ROBERTO SCHEIN

**MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR
DE VANÁDIO**

LAGES – SC

2020

MARCOS ROBERTO SCHEIN

**MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR
DE VANÁDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Orientador: David José Miquelluti
Coorientador: Ildegardis Bertol

LAGES – SC

2020

Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Schein, Marcos Roberto
MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS PARA
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE VANÁDIO / Marcos Roberto
Schein. -- 2020.
53 p.

Orientador: David José Miquelluti
Coorientador: Ildegardis Bertol
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2020.

1. Elementos-traço. 2. Métodos de digestão. 3. Regressão
Linear. 4. Concordância. 5. Teste de Identidade. I. Miquelluti, David
José. II. Bertol, Ildegardis. III. Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV. Título.

MARCOS ROBERTO SCHEIN

**MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR
DE VANÁDIO**

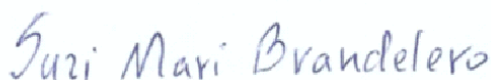
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Orientador: David José Miquelluti
Coorientador: Ildegardis Bertol

BANCA EXAMINADORA



Orientador: Professor Dr. David José Miquelluti
UDESC – Lages, SC



Membro: Professora Dr^a. Suzi Mari Brandelero
Universidade Estadual de Goiás - GO



Membro: Professora Dr^a. Mari Lucia Campos
UDESC – Lages, SC

LAGES, 17 de dezembro de 2020.

**Dedico este trabalho aos meus pais
Teresinha e Selmo (in memoriam), com
todo meu amor e gratidão, por todo
esforço dedicado à minha formação.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por ter fornecido iluminação, energia, sabedoria e proteção me permitido realizar esta jornada.

Agradeço aos meus pais Teresinha e Selmo (in memoriam), que além da vida dedicada, me ensinaram os primeiros passos e o quão importante é o estudo.

Agradecimento especial à minha esposa Viviane e à minha filha Alícia, por todo amor, carinho, incentivo e motivação, vivenciando todos os momentos desta caminhada.

A Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, ao Centro de Ciências Agroveterinárias – CAV e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo por proporcionarem a minha formação profissional.

Agradecimento em especial ao meu orientador Prof. Dr. David José Miquelluti, por aceitar conduzir o meu trabalho, transmitindo preciosos ensinamentos, de forma única e admirável, cuja dedicação e atenção foram essenciais para que este trabalho fosse concluído satisfatoriamente. Desejo fazer jus a amizade e poder contribuir à ciência e o universo acadêmico com a mesma tranquilidade e segurança que me transmitiu.

Registro também meu agradecimento ao coorientador Prof. Dr. Ildegardis Bertol, pelos importantes conhecimentos adquiridos, pela dedicação e sabedoria para atender às minhas múltiplas questões.

Agradecimentos a Prof^ª. Dr^ª. Mari Lucia Campos e a Ma. Ilana Marin Suppi pela disponibilização dos dados para a realização do trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof^ª. Dr^ª Suzi Mari Brandelero e Prof^ª. Dr^ª Mari Lucia Campos, pela inestimável contribuição na conclusão desta dissertação com suas sugestões.

Ao Prof. Dr. Jaime Antonio de Almeida, pelos momentos de descontração.

Também quero agradecer a todos os professores do curso pela elevada qualidade de ensino oferecido.

Aos meus irmãos Lisiane e João Ricardo, pela confiança, respeito e compreensão transmitido e por valorizarem meu esforço.

Agradeço a todos os familiares, que mesmo não estando presentes, me deram apoio e incentivo me auxiliando a superar as dificuldades.

Aos amigos, pelo companheirismo e oportunidade de convívio repleto de alegrias.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram neste trabalho, muito obrigado!

“Prometo, exercer a profissão de educador com consciência, respeito e valorização aos amigos e alunos que por mim passarem, sempre com objetivo de divulgar o saber pelo bem da sociedade e pelo engrandecimento do homem”.
(Juramento - Formandos do Curso de Física UFSC – Licenciatura 2004/1)

RESUMO

A determinação dos teores de elementos-traço presentes no solo deve ser efetuada com precisão e acurácia. Na fase inicial do processo, a escolha do método de digestão para abertura de amostras, deve proporcionar a exatidão de resultados, baixo custo, praticidade e simplicidade. Objetivou-se neste estudo comparar os métodos USEPA 3050B e USEPA 3051A, recomendados pela legislação brasileira, quanto à eficiência de determinação de teores de vanádio no solo. Para tanto, foram selecionadas 52 amostras de horizonte A das classes de solos mais representativas, sendo na maioria Argissolos, Nitossolos e Cambissolos, pertencentes ao banco de dados do Departamento de Solos da Universidade do Estado de Santa Catarina. As amostras foram coletadas em perfis modais e em áreas sob mínima ou nenhuma atividade antrópica. Os perfis foram previamente classificados e descritos conforme literatura científica. A abertura de amostras foi procedida utilizando-se os métodos USEPA 3050B e USEPA 3051A, com a quantificação de vanádio sendo efetuada por meio de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O método USEPA 3050B, sistema aberto realizado com blocos digestores, para a solução extratora utiliza-se tanto a combinação de ácido nítrico mais água oxigenada ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), quanto o ácido clorídrico (HCl), apresenta praticidade e baixo custo, porém, necessita de maior tempo de digestão, além de acarretar perdas por volatilização. O método USEPA 3051A, sistema fechado sob alta temperatura e pressão em forno de microondas, emprega para extração uma combinação de ácido nítrico e ácido clorídrico (na proporção 3:1), reduz o tempo de preparo, a perda de elementos voláteis e os riscos de contaminação, no entanto, sua aquisição e manutenção requer custos elevados e sua operação exige profissionais capacitados. Os dados foram analisados por meio de estatística descritiva, análise de correlação e regressão linear, cálculo de coeficientes de concordância e teste de identidade, utilizando-se de planilha eletrônica e software R, adotando-se nas análises confirmatórias o nível de significância de 5%. Na média, os maiores teores de vanádio obtidos das amostras de referência NIST 2709A (SRM San Joaquin Soil) foram obtidos nas amostras digeridas com o método USEPA 3051A (93,50%) comparativamente ao método USEPA 3050B (69,10%). Os coeficientes de correlação linear e de determinação apresentaram valores considerados altos, 0,96 e 0,92, respectivamente. Quanto ao comportamento dos dois métodos também foi apontado pelos coeficientes de Willmott ($d = 0,87$) e de confiança de Camargo e

Sentelhas ($c = 0,83$), um alto grau de concordância, no caso do primeiro e um desempenho “Muito bom” no caso do segundo. No entanto, para o teste de identidade, o valor $F(H_0)$ foi significativo ($580,1; P < 0,05$), assim como o erro médio calculado ($t_{\bar{e}}$) diferiu de zero ($P < 0,05$), indicando que há diferença significativa quanto a eficiência de determinação dos teores de vanádio em solos entre os dois métodos testados.

Palavras-chave: Elementos-traço; métodos de digestão; regressão linear; concordância; teste de identidade.

ABSTRACT

The determination of trace element levels present in the soil must be carried out with precision and accuracy. In the initial phase of the process, the choice of the digestion method for opening samples, should provide the accuracy of results, low cost, practicality and simplicity. The objective of this study was to compare the USEPA 3050B and USEPA 3051A methods, recommended by Brazilian legislation, regarding the efficiency of determining vanadium contents in the soil. For that, 52 samples of horizon A from the most representative soil classes were selected, most of them Argisols, Nitosols and Cambisols, belonging to the database of the Department of Soils of the University of the State of Santa Catarina. The samples were collected in modal profiles and in areas with minimal or no anthropic activity. The profiles were previously classified and described according to scientific literature. Sample opening was performed using USEPA 3050B and USEPA 3051A methods, with vanadium quantification being performed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The USEPA 3050B method, an open system made with digesting blocks, for the extraction solution, both the combination of nitric acid plus hydrogen peroxide ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), and hydrochloric acid (HCl), is practical and low cost, however, requires longer digestion time, in addition to causing losses due to volatilization. The USEPA 3051A method, a closed system under high temperature and pressure in a microwave oven, uses for extraction a combination of nitric acid and hydrochloric acid (in a 3: 1 ratio), reduces the preparation time, the loss of volatile elements and the contamination risks, however, its acquisition and maintenance requires high costs and its operation requires trained professionals. Data were analyzed using descriptive statistics, correlation analysis and linear regression, calculation of agreement coefficients and identity test, using an electronic spreadsheet and R software, adopting the confirmatory analyzes significance

level of 5%. On average, the highest levels of vanadium recovered from NIST 2709A (SRM San Joaquin Soil) were obtained from samples digested with the USEPA 3051A method (93.50%) compared to the USEPA 3050B method (69.10%). The linear correlation and determination coefficients showed values considered high, 0.96 and 0.92, respectively. As for the behavior of the two methods, it was also pointed out by the Willmott coefficients ($d = 0.87$) and Camargo e Sentelhas confidence ($c = 0.83$), a high degree of agreement, in the case of the first and a performance “Very good” in the case of the second. However, for the identity test, the $F (H_0)$ value was significant (580.1; $P < 0.05$), as well as the calculated mean error ($t_{\bar{\theta}}$) differed from zero ($P < 0.05$), indicating that there is a significant difference in the efficiency of determining vanadium contents in soils between the two methods tested.

Keywords: Trace elements; digestion methods; linear regression; agreement; identity test.

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>13</u>
<u>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</u>	<u>16</u>
2.1 CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE E ELEMENTOS-TRAÇO.....	16
2.2 METODOLOGIAS DE DIGESTÃO PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO	17
2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS NA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE MEDIDA..	20
<u>3. HIPÓTESES E OBJETIVOS.....</u>	<u>26</u>
3.1 HIPÓTESES	26
3.2 OBJETIVOS.....	26
<u>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</u>	<u>27</u>
4.1 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON	29
4.2 ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR	30
4.2.1 TESTES DE HIPÓTESES E INTERVALOS DE CONFIANÇA	33
4.2.2 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO.....	34
4.3 ÍNDICE DE CONCORDÂNCIA	35
4.4 ÍNDICE DE CONFIANÇA.....	35
4.5 TESTE DE IDENTIDADE	36
4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	40
<u>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>41</u>
5.1 TEORES DE VANÁDIO NAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA SRM 2709 <i>SAN</i> <i>JOAQUIN SOIL</i>	41
5.2 TEORES DE VANÁDIO NOS SOLOS.....	41
<u>6. CONCLUSÕES.....</u>	<u>46</u>
<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>47</u>

1. INTRODUÇÃO

As mudanças provocadas no solo relacionadas às ações antropogênicas, tais como atividades agrícolas e industriais, extrativistas e o crescimento urbano, têm gerado grandes preocupações quanto ao monitoramento ambiental e ao controle de qualidade dos locais aonde essas atividades são desenvolvidas, uma vez que elas podem contaminar o solo. Dentre os contaminantes, presentes em algumas áreas encontram-se os elementos-traço. O vanádio (V), um dos elementos-traço presentes no solo, com concentração que varia entre 3 e 310 $\mu\text{g g}^{-1}$, pode ser encontrado em rochas fosfatadas, vulcânicas, argilominerais, carvão e em alguns tipos de óleo cru de petróleo.

Elementos-traço são componentes naturais da crosta terrestre, e em conjunto com outros elementos desempenham um papel essencial para a sobrevivência do ser humano. As transformações de matérias primas em produtos manufaturados tornam-se necessárias para o desenvolvimento. Entretanto, as diversas atividades antropogênicas, em consequência do crescimento urbano e da aceleração industrial, podem gerar contaminação dos solos e dos recursos hídricos, em geral, em decorrência da extração mineral, beneficiamento e descarte inadequado de rejeitos. A relação mútua entre rejeito – solo – recurso hídrico compromete a qualidade do solo e da água impedindo seu uso e consumo.

Essa contaminação com elementos-traço pode se dar tanto de forma direta, contato do organismo com o solo contaminado, como de forma indireta através da teia alimentar. De acordo com a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), o Departamento de Serviços de Saúde e Humana (DHH) e a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) é recomendado o limite máximo de 0,5 mg.m^{-3} para exposição de vanádio nos seres humanos, e, exceder esse limite de forma aguda ou crônica pode provocar sequelas tanto no sistema respiratório quanto gastrointestinal.

A toxicidade, a área contaminada e a escolha do método para a quantificação de determinado elemento-traço presente nos solos de uma região, são fundamentais para se estabelecerem os valores limites das concentrações permitidas pelos órgãos regulamentadores. A seleção do método deve levar em consideração a concentração da solução extratora, tempo e temperatura de extração, tempo e tipo de agitação, relação solo/solução, dentre outros, resultando na representatividade e exatidão dos resultados a serem adaptados às rotinas de laboratório, buscando praticidade e custo-benefício.

Para a quantificação de teores de elementos-traço no solo são empregados procedimentos de digestão ácida através dos quais converte-se amostras sólidas em extratos líquidos, implicando na liberação dos metais presentes nas amostras sólidas para a solução ácida. A digestão ácida é uma metodologia necessária para que haja a posterior determinação dos metais na amostra por métodos convencionais, como espectrometria de emissão ótica ou absorção atômica. A variabilidade das condições de extração pode acarretar diferenças nas quantidades extraídas de metais por um método específico (TAVARES & OLIVEIRA, 2017).

A respeito dos métodos de digestão ácida, os métodos analíticos selecionados previstos para preparação de amostras sólidas a serem analisadas quanto ao elemento químico vanádio são USEPA 3050B e USEPA 3051A, estando em conformidade com a resolução CONAMA 420/2009 e com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

No método USEPA 3050B, sistema aberto, a solução extratora utilizada é a combinação de ácido nítrico mais água oxigenada ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$). Devido a praticidade e baixo custo é utilizado na maioria dos laboratórios, porém, é um procedimento demorado e por ser um sistema aberto pode ocasionar perdas por volatilização.

No método USEPA 3051A, sistema fechado, a solução extratora empregada é a combinação de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 3:1 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) em forno de micro-ondas em condições de elevada temperatura e pressão. Por ser um sistema fechado apresenta maior dissolução da amostra, tempo reduzido de digestão e menor perda por volatilização. No entanto, possui elevado custo de aquisição e devido à complexidade sua operação exige profissionais capacitados.

Diversos índices são utilizados para avaliar a similaridade entre dois métodos ou modelos distintos quanto às estimativas dos valores das variáveis respostas. Dentre eles, pode-se destacar os seguintes critérios para comparação entre os métodos: o coeficiente de correlação linear de Pearson, r ; os coeficientes de regressão linear, o coeficiente de determinação, r^2 ; o índice de concordância, d , de Willmott (WILLMOTT, 1981; WILLMOTT et al., 2012), o coeficiente de confiança ou desempenho, c , proposto por Camargo e Sentelhas (1997) e o teste de identidade proposto por Leite e Oliveira (2002).

Muitas pesquisas que visam a determinação dos teores de elementos-traço têm auxiliado na composição de indicadores de referência para avaliação e monitoramento de áreas de potencial de risco e áreas contaminadas. No entanto, há diferenças tanto nas terminologias quanto nos métodos de extração empregados, devido as particularidades

das análises: tempo, temperatura, diferentes soluções de digestão, granulometria do solo, relação solo/solução, entre outros. Sendo assim, é imprescindível que se compare os métodos de extração e quantificação dos elementos-traço no solo com vistas a estabelecer sua precisão e acurácia.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE E ELEMENTOS-TRAÇO

O crescente interesse e a necessidade de direcionamento dos processos produtivos para a gestão responsável de recursos influenciados por questões de saúde humana e meio ambiente tem motivado inúmeras pesquisas. Estes enfoques sinalizam preocupações tanto quanto aos riscos de impactos sociais e ambientais quanto a busca por soluções referente aos padrões de sustentabilidade.

Nossa contemporaneidade exige uma maior atenção por parte das políticas públicas com intuito de adotar e desenvolver medidas e ações que visam atenuar os impactos, bem como contribuir para a reestruturação de ambientes afetados. Convém salientar que estas questões devem ser amplamente discutidas sendo necessário uma responsabilidade coletiva por parte da sociedade, tendo-se em vista que tal cenário é influenciado por empresas, consumidores e governantes.

No Brasil, a Resolução CONAMA 420/2009 regulamenta e dispõe sobre o estabelecimento de critérios e valores orientadores de qualidade do solo e de águas superficiais e subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas, bem como estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Objetivando gerenciar riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, a Resolução trata com enfoque especial tanto valor de referência quanto a adoção de medidas que visam assegurar o conhecimento das características destas áreas e os impactos por ela suportados. Proporcionando instrumentos necessários para a tomada de decisões referente as formas de intervenções mais adequadas.

Em diversos trabalhos científicos sobre contaminação de ambientes por metais (OLIVEIRA et al., 2008; COTTA et al., 2006; ANDRADE et al., 2009; CAIRES, 2009) é frequente encontramos os termos “metal pesado” e “metal tóxico” associando os efeitos colaterais destes elementos com o ambiente e à saúde humana. No entanto, essas expressões não necessariamente apresentam a melhor definição para os elementos, uma vez que o termo “pesado” se refere à densidade, e esta, por sua vez não define sua toxidez. Já, o termo “tóxico” é referente à concentração do elemento e à resposta dos organismos, nessa situação, afetados no seu desenvolvimento em função de algumas desordens. O

termo “elemento-traço” se refere aos elementos que ocorrem em teores de partes por milhão (mg kg^{-1} ou mmol kg^{-1}) (IUPAC, 2020).

A contaminação do meio ambiente e de organismos por elementos-traço é advinda da ocorrência simultânea de duas condições: da existência de uma fonte, natural ou antropogênica; e da ocorrência de migração destes elementos a partir desta fonte para qualquer dos constituintes do meio ambiente (JOHNSTON et al., 1992). A afinidade dos elementos-traço pelas partículas sólidas, as quais tendem a se sedimentar, controla o tempo de residência e a concentração desses. Desse modo, a concentração de elementos-traço no solo constitui-se num indicador mais adequado da contaminação do meio ambiente. No Brasil, a determinação de elementos-traço tem sido realizada por vários autores (LEMES, 2001; TOMAZELLI, 2003; CAMPOS et al., 2005; RESENDE, 2009; ABREU et al., 2012; PIERANGELI et al., 2015), nos mais variados ambientes e com o emprego de diversos procedimentos técnicos, objetivando verificar a existência de contaminação por elementos-traço, bem como, avaliar a extensão dessa contaminação.

Dentre as substâncias químicas consideradas elementos-traço podemos destacar o vanádio (V), muito comum na crosta terrestre ($100\text{-}150 \text{ mgkg}^{-1}$) e associado a mais de 50 tipos de minerais, inclusive combustíveis fósseis. Na indústria metalúrgica é muito empregado na confecção de ligas de alta resistência. Já na indústria química, é usado como catalizador em reações químicas na produção de ácidos, borracha, esmaltes e entre outros. Embora o vanádio seja um mineral essencial ao funcionamento do nosso organismo, quando em concentração superior àquela necessária causa intoxicação, a qual está relacionada à forma química e ao modo de contaminação (CETESB, 2017). A demanda crescente por produtos e subprodutos para o consumo humano aumenta sua exploração e industrialização. Isto faz com que cada vez mais o vanádio seja disperso no ambiente, através dos rejeitos de mineração, pelos processos de beneficiamento que geram resíduos sólidos e líquidos e, também, pelo descarte inadequado. Portanto, é fundamental a determinação dos teores e formas de vanádio no solo com precisão e acurácia.

2.2 METODOLOGIAS DE DIGESTÃO PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO

Diferentes métodos analíticos têm sido empregados nos últimos anos objetivando a determinação de elementos-traço em plantas e no solo. Sendo que os métodos mais

comuns empregados na digestão de amostras utilizam-se de combinações de diferentes ácidos inorgânicos e elevadas temperaturas, podendo ser por meio de sistemas abertos em blocos digestores (USEPA 3050; USEPA 3050B; Nitroperclórica e Sulfúrica), ou por meio de sistemas fechados sob pressão em fornos de micro-ondas (USEPA 3051; USEPA 3051A e USEPA 3052) (USEPA, 2007).

Sob a resolução CONAMA 420/2009 em seu item 3 do Anexo 1, fundamentado em metodologias recomendadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA (United States Environmental Protection Agency) preconiza para a determinação de elementos-traço em sedimentos, lama e solo a série 3050 (USEPA, 1996a) para procedimentos em sistema aberto empregando banho termostaticado, chapa de aquecimento e blocos digestores; e a série 3051 (USEPA, 2007) para procedimentos em sistema fechado perante bombas de alta pressão em fornos de micro-ondas, a fim de promover o monitoramento e controle de áreas contaminadas (CAMARGO et al., 2000; TEÓDULO et al., 2003)

O procedimento do método 3050B (USEPA, 1996a) consiste na decomposição de amostras por via úmida em sistema aberto, à temperatura aproximada de $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Os ácidos inorgânicos atuam na decomposição da fração orgânica da matriz da amostra, apresentando poder de oxidação de moderados (HNO_3 e H_2O_2) a forte (HCl). O método dissolverá a maior parte dos elementos que poderiam se tornar disponíveis ambientalmente, não sendo dissolvidos os ligados a estruturas de silicatos, portanto, a extração somente se aproxima do total (CAMPOS et al., 2005; ABREU et al., 2002; SOUZA et al., 2015).

O método de digestão 3051A (USEPA, 2007), considerado uma atualização do método 3051 (USEPA, 1994), também consiste na decomposição de amostras por via úmida, porém, proporciona a oxidação do material orgânico sob elevada temperatura e pressão em sistema fechado de forno micro-ondas, podendo ser utilizado para solos e plantas. Tal método é considerado como água régia invertida, em razão do uso de proporções inversas de HNO_3 e HCl concentrados (proporção 3:1 – HNO_3 : HCl), melhorando a eficácia da digestão de amostras contendo compostos inorgânicos ou constituindo uma substância inorgânica (minerais e ligas metálicas, por exemplo) (USEPA, 2007; SOUZA et al., 2015).

Conforme Chen & Ma (2001) e Melo & Silva (2008) ressaltam que o método USEPA 3051A reduz riscos de contaminação e perda de elementos químicos voláteis, além da redução de tempo de preparo em comparação aos sistemas abertos. No entanto,

a aquisição e manutenção do forno de micro-ondas requer elevado custo e a operação complexa de seu sistema exige profissionais altamente capacitados (SILVA et al., 2007). Porém, Sastre et al. (2002) considera que métodos de digestão em sistema abertos realizados com blocos digestores permitem a evaporação do ácido e a secagem dos extratos digeridos, bem como permitir a análise simultânea de uma maior quantidade de amostras, e redução de possíveis problemas analíticos em etapas posteriores a digestão. Pois, de certo modo, a determinação de elementos-traço em solos e plantas por diferentes métodos de digestão vem sendo mencionada na literatura científica, sendo a mais comumente utilizada a combinação de diferentes ácidos inorgânicos por meio de sistema aberto em blocos digestores por apresentar menor custo operacional e determinar consideravelmente o elemento, ou seja, melhor relação custo x benefício. Assim como, tem-se empregado o método de digestão em sistema fechado por meio de forno de micro-ondas muito em função da agilidade e segurança do procedimento, apresentando menor suscetibilidade de contaminação e perdas de elementos voláteis.

Para Souza et al. (2015) a escolha do método a ser utilizado poderá influenciar na concentração dos elementos-traço a serem analisados, podendo os métodos apresentar resultados discrepantes para uma mesma amostra. Outra dificuldade na comparação dos resultados experimentais consiste na adaptação de diferentes soluções extratoras aliadas às diversas condições de tempo e temperatura utilizadas nos processos. Portanto, submeter uma amostra ao procedimento adequado consiste numa das primeiras etapas de uma análise química tendo em vista a preparação para determinações analíticas dos elementos desejados. O procedimento ideal para a digestão de uma amostra requer simplicidade, rapidez, o uso de frações ínfimas de reagentes que permita uma maior decomposição das amostras, produzindo resultados precisos e exatos. Relativamente, alguns inconvenientes podem ocorrer: a escolha inadequada de um reagente pode gerar extratos que danificam partes do equipamento; a extração de soluções de amostras com concentrações diferentes às dos padrões utilizados na calibração; e até mesmo, o uso excessivo de reagentes ocasionando em erros na quantificação (SOUZA et al., 2015; PELOZATO et al., 2011). Portanto, ao se decompor uma amostra para análise química devemos considerar os seguintes fatores: a sua natureza, o elemento a ser determinado, a sua concentração, o método analítico e, finalmente, a precisão e exatidão desejada.

Em relação ao uso de soluções extratoras e ao método de digestão mais adequado a ser utilizado para a determinação de elementos-traço em solos e plantas não há unanimidade. Tanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)

quanto a Organização Internacional para Padronização da Comunidade Europeia (ISO) vem desenvolvendo e validando os principais métodos analíticos para determinação de elementos-traço em solos e plantas com o intuito de padronizar e tornar reconhecido mundialmente.

Na comparação metodológica entre métodos de extração de elementos-traço em solos derivados de basalto e granito-migmatito, Pelozato et al. (2011) considera que o método USEPA 3050B apresenta potencial para ser utilizado como método padrão para determinação de certos metais em solos sem influência antrópica intencional. No entanto, Silva (2012) considerou que o método USEPA 3051A apresenta maior eficácia na determinação de elementos-traço, exigindo menor tempo de digestão, menor consumo de solução extratora e maior reprodutibilidade, na comparação entre métodos de digestão de solos e fertilizantes. Chen & Ma (1998) verificaram que o método USEPA 3051A produziu melhores determinações e coeficientes de correlações positivos significativos em comparação ao método USEPA 3050B, na análise de elementos-traço em solos certificados e da Florida. Já Silva et al. (2007), em seu estudo de resíduos sólidos orgânicos urbanos na determinação dos teores de elementos-traço salienta que tanto o método USEPA 3050B quanto o método USEPA 3051A possuem limitações para extração de alguns elementos-traço conforme o resíduo, além de não solubilizarem os metais precipitados ou ocluídos em silicatos. Para Quináglia (2001), o estabelecimento de um protocolo analítico deve disponibilizar um procedimento seguro e confiável permitindo comparações de determinação de elementos-traço em solos efetuadas em diferentes laboratórios, de modo que não haja diferenças significativas nos dados estatísticos das determinações na comparação entre os dois métodos na eficiência de solubilização dos elementos-traço em solos, podendo ser encontrados valores de concentração abaixo, acima ou próximo dos valores de referência de qualidade nos mais variados cenários de uso e ocupação do solo.

2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS NA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE MEDIDA

Em muitas situações, desejamos avaliar a concordância entre dois ou mais métodos ou modelos que deveriam medir a mesma quantidade. Isto pode ser feito através de testes estatísticos de concordância, que verificam se esses mesmos métodos ou

modelos são equivalentes a ponto de se poder substituir um pelo outro. Para que isso ocorra, os dois métodos em comparação devem apresentar um erro que não ofereça impacto significativo para que sejam permutáveis.

Estes critérios estatísticos têm sido utilizados em diferentes estudos de concordância entre métodos ou modelos em diversas áreas (GARCIA, 2008; ARAUJO, 2011; SCHWAB et al., 2014; CHAMPO-JIMÉNEZ, 2014; OLIVEIRA, 2016; BONILLA-OVALLOS, 2017; LUJANO, 2019), e frequentemente assume-se como valores de referência, considerados “padrões” ou “tradicionais”, a variável X e como valores do novo método/modelo a ser testado, em comparação ao modelo considerado referência, a variável Y .

Várias literaturas (LARSON & FARBER, 2004; BUSSAB & MORETTIN, 2010; DEMÉTRIO & ZOCCHI, 2011; MILAN, 2014) consideram que dentre os métodos estatísticos o coeficiente de correlação de Pearson, r , e o modelo de regressão linear simples ocupam, lugar de destaque quando a finalidade é avaliar uma possível relação linear entre duas variáveis, X e Y , isto é, se a relação entre essas duas variáveis pode ser representada por uma linha reta. O coeficiente de correlação tem por finalidade medir o grau de relacionamento entre variáveis, enquanto o modelo de regressão linear estabelece uma dependência entre as variáveis e desenvolve métodos para estimar, com base em uma amostra de dados, os parâmetros que caracterizam essa relação. O coeficiente de correlação e o modelo de regressão linear são técnicas bastante relacionadas e, de certa forma, complementares em muitos aspectos. Pela correlação, procura-se medir o grau de relacionamento entre duas variáveis, que será dado pelo coeficiente de correlação (r). Este coeficiente indica se a relação é “forte” ou “fraca” e se é no mesmo sentido ou em sentido contrário. Já a regressão linear procura estimar o relacionamento entre as variáveis por meio de uma equação matemática que melhor descreve a relação. Embora a análise do coeficiente de correlação e da regressão linear lide com a dependência de uma variável em relação a outra, isto não implica necessariamente na relação de causalidade de uma variável para outra, ou seja, uma forte correlação entre duas variáveis não, necessariamente, indica uma relação causa-efeito.

Em muitas situações, torna-se interessante e útil estabelecer o comportamento conjunto de duas ou mais variáveis, sendo possível encontrar uma função que nos permite analisar a situação em estudo. Através do coeficiente de correlação de Pearson, r , podemos observar e avaliar a existência ou não de correlação entre as variáveis e estimar

alguns valores, dentro de parâmetros aceitáveis, através da equação de regressão linear (MILAN, 2014).

Quando se objetiva analisar o comportamento simultâneo das variáveis, tomadas duas a duas, devemos verificar se a variação positiva (ou negativa) de uma delas está associada a uma variação positiva (ou negativa) da outra, ou mesmo, se não há nenhuma forma de dependência entre as mesmas. É necessário a elaboração de um diagrama de dispersão entre as observações simultâneas das variáveis, permitindo visualizar o grau de associação entre as variáveis e a tendência conjunta que apresentam. A correlação entre as duas variáveis é a medida da variação conjunta das variáveis observadas em um diagrama de dispersão. Tal medida é efetuada numericamente por meio de coeficiente de correlação que representa o grau de associação entre duas variáveis contínuas (BUSSAB & MORETTIN, 2010; DEMÉTRIO & ZOCCHI, 2011).

Duas variáveis apresentam uma correlação linear quando os pontos do diagrama de dispersão aproximam-se de uma reta. Essa dependência será positiva quando para os valores crescentes de X existir uma tendência também crescente para os valores de Y . Ou, será negativa quando para os valores crescentes de X existir uma tendência decrescente para os valores de Y . O coeficiente de correlação linear é adimensional e sua variação está limitada entre -1 e $+1$ (sendo: $-1 \leq r \leq +1$), demonstrando maior correlação. Para valores próximos de zero devemos concluir que não há correlação linear entre as duas variáveis analisadas. O valor do r não varia se todos os valores de qualquer uma das variáveis forem convertidos para uma escala diferente, bem como não será afetado ao se permutar todos os valores das variáveis. O cálculo do valor de r indica o grau de relacionamento linear entre duas variáveis, sendo inadequado para relações não lineares (BUSSAB & MORETTIN, 2010; DEMÉTRIO & ZOCCHI, 2011).

Alguns cuidados devem ser tomados, pois podem ocorrer alguns equívocos quanto a utilização do coeficiente de correlação de Pearson, isto é, ocorrência de qualquer correlação aparente entre duas variáveis que não são correlacionadas de fato. As procedências mais frequentes para essas conclusões são: a distribuição desequilibrada dos dados, a relação entre quocientes de variáveis que apresentam o mesmo denominador e a relação de variáveis que foram multiplicadas por uma delas (LARSON & FARBER, 2004; CRESPO, 2002).

Ao analisarmos dados que sugerem a existência de uma relação funcional entre duas variáveis devemos determinar uma função matemática que exprima esse relacionamento, que explique grande parte da variação de Y com X . Entretanto, uma

parcela da variação permanece não explicada e deve ser atribuída ao acaso. Destarte, podemos admitir a existência de uma função que explique, em termos médios, a variação de uma variável com a variação da outra. Regularmente, os pontos observados devem apresentar uma variação em torno da linha da função de regressão, devido à existência de uma variação aleatória adicional chamada de variação residual. Assim sendo, esta equação de regressão fornece o valor médio de uma das variáveis em função da outra. Através do diagrama de dispersão, com os valores da variável X dispostos ao longo do eixo horizontal e os valores da variável Y dispostos ao longo do eixo vertical, podemos obter os parâmetros da reta de regressão: o coeficiente angular, β_1 , e o intercepto da reta, β_0 , que melhor se ajusta aos pontos, (BUSSAB & MORETTIN, 2010; DEMÉTRIO & ZOCCHI, 2011). Devendo-se considerar que os dois métodos sejam equivalentes (ou concordantes) quando apresentarem valores similares, isto é, quando $X = Y$, quando a reta de regressão resultante passa pela origem e tem coeficiente angular igual a 1.

Conforme Bussab & Morettin (2010) e Demétrio & Zocchi (2011), supondo que exista efetivamente uma relação linear entre as variáveis, X e Y , coloca-se a questão de como estimar os parâmetros do modelo de regressão linear. Um dos procedimentos mais adequados para a estimação dos parâmetros β_0 e β_1 da reta teórica é a aplicação do método dos *mínimos quadrados*, segundo o qual a reta a ser adotada deverá ser aquela que torna mínima a soma dos quadrados dos erros ou resíduos da regressão, proposto por Karl Gauss. Em resumo, por esse método a soma de quadrados das distâncias entre os pontos do diagrama de dispersão e os respectivos pontos na curva da equação estimada é minimizada, obtendo-se, dessa forma, uma relação funcional entre as variáveis, para o modelo escolhido, com um mínimo de erro possível. Se todos os pontos da amostra utilizados na estimativa dos parâmetros estiverem sobre a reta ajustada, então, podemos considerar que o modelo de regressão será perfeito. Entretanto, a ocorrência de um modelo perfeito dificilmente será observada. A regressão linear possibilita uma estimativa aproximada de um valor de Y para um dado valor de X . Portanto, é importante uma medida da variabilidade dos pontos amostrais acima e abaixo da reta de regressão. Tal como os parâmetros do modelo, também é necessário obter um estimador da variância dos erros, isto é, um estimador de σ^2 , que reflete a variação aleatória entorno da reta de regressão.

Milan (2014) também considera que, na regressão linear, é importante avaliarmos se existe uma “boa” correlação entre a resposta e a variável explicativa. A construção de testes de hipóteses sobre os parâmetros e de intervalos de confiança relacionados com a

significância do modelo de regressão é definido por: $H_0 : \beta_1 = 0$ e $H_1 : \beta_1 \neq 0$, sendo apropriado o uso da distribuição t de Student com $(n-2)$ graus de liberdade ao nível de significância α . Tendo por critério de rejeição se $|t_{\text{obs}}| > t_{\alpha/2, n-2}$. Não rejeitar a hipótese H_0 é equivalente a concluir que não existe relação linear entre X e Y . Esse resultado pode implicar que X não é, ou é pouco, importante para explicar a variação de Y e o melhor estimador de Y para qualquer X é $\hat{Y} = \bar{Y}$, ou que a verdadeira relação entre X e Y é não linear. Como alternativa, se a hipótese H_0 é rejeitada, implica que X tem importância ao explicar a variabilidade de Y e significa que o modelo linear é adequado.,

Segundo vários autores (LARSON & FARBER, 2004; BUSSAB & MORETTIN, 2010; DEMÉTRIO & ZOCCHI, 2011; MILAN, 2014), para o ajuste do modelo de regressão linear são necessárias as seguintes proposições: a estimação dos parâmetros do modelo requer a suposição de que os erros sejam variáveis aleatórias não correlacionadas com média zero e variância constante, a construção de testes de hipóteses e intervalos de confiança requer que os erros sejam normalmente distribuídos e admitir a premissa de que a ordem do modelo está correta, isto é, se ajustamos um modelo de regressão linear simples, considera-se que o fenômeno realmente se comporte dessa forma. Caso a equação de regressão seja bem ajustada aos dados amostrais, o erro padrão da estimativa se aproximará de zero. Deve-se avaliar o coeficiente de determinação R^2 , que expressa a proporção da variância total da variável dependente Y que é explicada pela equação de regressão.

Para Quinino et al. (1991), uma das formas de avaliar o ajuste do modelo é através do coeficiente de determinação, R^2 . Basicamente este coeficiente indica quanto o modelo é capaz de explicar os dados coletados, indicando uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. Em geral, o coeficiente de determinação refere-se à quantidade de variabilidade nos dados que é explicada pelo modelo ajustado. Entretanto, o valor do coeficiente depende do número de observações (n), tendendo a crescer quando n diminui.

Quando $R^2 = 0$, a variação explicada de Y é nula, ou seja, a reta ajustada é paralela ao eixo da variável X . Se $R^2 = 1$, a reta ajustada explicará toda a variação de Y . Assim sendo, quanto mais próximo do valor 1 estiver o valor de R^2 , melhor será “a qualidade” do ajuste e quanto mais próximo do valor 0 , menor será “a qualidade” do ajuste.

A avaliação do desempenho dos métodos está relacionada à aproximação dos valores estimados em relação aos valores observados. Esta aproximação dos valores estimados por determinado método estudado, em relação aos valores obtidos com o uso do método padrão, é obtida pelo índice designado concordância ou ajuste, representado

pela letra “*d*” (WILLMOTT et al., 1985), e, mede a dispersão dos dados em relação à reta “*I:I*”, isto é, mede a exatidão comparada dos valores das estimativas, já que realiza o cálculo do afastamento dos valores de uma estimativa em relação à outra (WILLMOTT et al., 1985), sendo considerado a exatidão da amostra. Os valores variam de “*0* a *I*”, sendo que quanto mais próximo do valor “*I*”, maior é a concordância e menor é a amplitude de erros, e quanto mais próximo do valor “*0*” maior é a discordância.

Com o objetivo de padronizar um índice que resuma a eficiência de métodos, Camargo e Sentelhas (1997) propuseram o índice de confiança ou desempenho representado pela letra “*c*”, o qual designa o produto entre as informações do coeficiente de correlação “*r*”, considerado índice de precisão, e o índice de concordância “*d*”, de forma a melhorar a visualização direta do desempenho dos métodos por um único parâmetro, de forma mais prática e direta. Ou seja, o índice *c* é um produto de outros índices de avaliação, e quanto maior a exatidão (*d*) e a correlação (*r*) maior será, dessa forma, a confiança do modelo proposto. Uma vantagem desse tipo de avaliação é não apenas quantificar, mas também ter um resultado qualitativo do desempenho do modelo proposto no mesmo estudo. A utilização do índice “*c*”, proposta metodológica de Camargo e Sentelhas (1997), tem sido utilizada em diversos trabalhos na literatura (LEITÃO, 2007; SILVA, 2011; CUNHA et al., 2013; OLIVEIRA, 2016; PIMENTA, 2016; SOUZA, 2020).

A correlação e a análise de regressão linear são os critérios estatísticos mais utilizados para verificar se há identidade entre métodos ou modelos quando o objetivo é a substituição do procedimento padrão por um alternativo, que apresente vantagens como maior praticidade, menor custo e tempo de execução. Abreu et al. (1998) consideraram que desde que o coeficiente de correlação seja alto, podemos considerar a substituição do método padrão pelo testado. Entretanto, segundo Leite e Oliveira (2002), a utilização de somente do coeficiente de correlação para avaliar a identidade de métodos é ineficiente. Em alternativa, propuseram que para a comparação de métodos em relação a um método padrão deve considerar a combinação dos seguintes procedimentos estatísticos: o teste *F* modificado por Graybill (1976), que no modelo de regressão linear ajustado testa ambas as hipóteses ao mesmo tempo em que compara os intervalos de confiança; teste *t* de Student para o erro médio, que visa avaliar a conformidade do método alternativo em relação ao método padrão através da quantificação das médias do erro médio; e , a análise do coeficiente de correlação linear de Pearson.

3. HIPÓTESES E OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESES

- I) Há diferença na eficiência de determinação dos teores de Vanádio em solos entre os dois métodos testados.
- II) O método USEPA 3051A, considerando-se a composição da solução extratora e a adoção de sistema de fechado de digestão, apresenta maior percentagem de determinação que o método USEPA 3050B.

3.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi comparar os métodos de digestão de amostras USEPA 3050B e USEPA 3051A, recomendados pela legislação brasileira, para analisar o desempenho na eficiência de determinação de teores de Vanádio em solos.

Os objetivos específicos foram:

- a) Determinar a eficiência de digestão de abertura de amostras de solo relacionando-a aos métodos USEPA 3050B e USEPA 3051A;
- b) Comparar os resultados das estimativas de recuperação de teores de vanádio no solo com os valores de referência NIST e relacioná-los à eficiência dos métodos de abertura das amostras;
- c) Classificar pela análise estatística os métodos de abertura de amostras de acordo com o desempenho na determinação de teores de vanádio em solos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os dados primários utilizados neste trabalho consistiram nos teores de vanádio quantificados por SUPPI (2020), em amostras do horizonte A de solos do estado de Santa Catarina, pertencentes ao banco de solos do Departamento de Solos da Universidade do Estado de Santa Catarina. Para esta pesquisa foram selecionadas 52 amostras das classes de solos mais representativas do estado, sendo na sua maioria Argissolos, Nitossolos e Cambissolos. As amostras foram coletadas em perfis modais e em áreas sob mínima ou nenhuma atividade. Os perfis foram previamente classificados e descritos por Almeida et al., 2003; Correa, 2003; Lunardi Neto e Almeida, 2008; Erhart, 2009; Paes Sobrinho et al., 2009; Bringham et al., 2012; Costa et al., 2013; Ferreira, 2013; Teske et al., 2013. A caracterização quanto à classificação dos solos, material de origem e locais de coleta das amostras é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos solos, material de origem e locais de coletas das amostras de solo utilizadas.

Classificação do solo	Material de Origem	Município
Nitossolo Bruno Distrófico típico	Basalto	Painel
Nitossolo Bruno Distrófico rúbrico	Basalto	Lebon Régis
Nitossolo Bruno Distroférico típico	Andesito basalto	Água Doce
Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico	Riodacito	Ponte Serrada
Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Basalto	Campos Novos
Neossolo Regolítico Húmico típico	Fonolito	Lages
Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico	Argilitos e siltitos	Alfredo Wagner
Argissolo Amarelo Distrófico típico	Granito e granulito	Rancho Queimado
Neossolo Quartzarênico Órtico típico	Sedimentos arenosos	Imbituba
Argissolo Vermelho Distrófico abrupto	Siltito e arenito	Içara
Neossolo Quartzarênico Órtico típico	Sedimentos arenosos	Araranguá
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e siltito	Lauro Muller
Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages
Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages
Cambissolo Húmico Distrófico típico	Riodacito	Lages
Nitossolo Vermelho Distroférico típico	Basalto	Lages
Nitossolo Vermelho Alítico típico	Basalto	Lages
Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages

Fonte: SUPPI (2020).

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando-se amostras de referência SRM 2709 *San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations)* certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Inicialmente, as amostras foram colocadas em contato com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio por 24 horas antes de iniciar a digestão, a fim de oxidar a matéria orgânica. A digestão das amostras foi procedida utilizando-se os métodos USEPA 3050B e USEPA 3051A.

Para o método USEPA 3050B, digeriu-se aproximadamente 1,0 g de amostra de solo em 10,0 mL de ácido nítrico em bloco digestor aberto por 10 minutos a $90\pm 5^{\circ}\text{C}$, monitorada com termômetro infravermelho digital. Após, as amostras foram resfriadas e adicionado mais 5,0 mL de ácido nítrico e levadas novamente ao bloco digestor para aquecer a $90\pm 5^{\circ}\text{C}$ por mais 2 horas. Em seguida, são novamente resfriadas e adicionado 2,0 mL de água destilada e 3,0 mL de água oxigenada (H_2O_2) a 30 %. Sendo conduzidas novamente ao bloco digestor para aquecer a $90\pm 5^{\circ}\text{C}$ por mais 2 horas. Após novo resfriamento, é adicionado 5,0 mL de ácido clorídrico e 10,0 mL de água destilada e novamente aquecida por 5 minutos a $90\pm 5^{\circ}\text{C}$. As amostras são filtradas e armazenadas em recipientes plásticos.

Para o método USEPA 3051A, digeriu-se aproximadamente 0,25 g de amostra de solo em 4,5 mL de ácido nítrico (65% P. A.) concentrado e 1,5 mL de ácido clorídrico (37 % P. A.) em forno de microondas com tubos de Teflon PTFE à pressão de 0,76 Mpa, alcançando uma temperatura aproximada de 175°C , nas condições para abertura das amostras recomendadas pelo fabricante. Após a digestão, a amostra é filtrada e seu volume completado até 40,0 mL de água destilada. O microondas utilizado foi Anton PAAR Multiwave 3000, com rotor modelo MF50.

O Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM) foi calculado segundo a equação $LDQM = Fd \times (M \pm t \times s)$ ²⁰. Onde, Fd é o fator de diluição, M é a média das provas em branco, t é o valor t-Student para intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas e s é o desvio padrão das provas em branco.

A quantificação de vanádio foi efetuada por meio de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), modelo Optima 8300 da marca Perkin Elmer.

A concordância de resultados entre os métodos de digestão para abertura de amostras, USEPA 3050B e USEPA 3051A, foi avaliada com base nos seguintes critérios

estatísticos: o coeficiente de correlação de Pearson (r), o coeficiente de determinação (R^2), o índice de concordância (d) (Willmott et al., 1985) e o índice de confiança (c) proposto por Camargo e Sentelhas (1997). Para avaliar se há identidade analítica entre os métodos comparados foi utilizado o critério estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002).

4.1 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

O coeficiente de correlação momento-produto de Pearson ou simplesmente coeficiente de correlação linear é obtido conforme a equação 1:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n (X_i Y_i) - (\sum_{i=1}^n X_i) \cdot (\sum_{i=1}^n Y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2] \cdot [n \sum_{i=1}^n Y_i^2 - (\sum_{i=1}^n Y_i)^2]}} \quad (1)$$

Onde, n é o número de observações, e X e Y são duas variáveis discretas definidas a partir do mesmo fenômeno. Podemos perceber que a maior dependência que poderia ocorrer entre as duas variáveis X e Y seria X se comportar exatamente como Y : cada aumento da variável X representasse um aumento de mesma quantidade de Y , ou uma diminuição de mesma quantidade de Y . Em termos de correlação, isto significa que o valor de r estará sempre no intervalo de -1 a 1 . O sinal positivo indica que as variáveis são diretamente proporcionais, enquanto que o sinal negativo indica que a relação entre as variáveis é inversamente proporcional.

Caso os dados se alinhem perfeitamente ao longo de uma reta com declividade positiva teremos a correlação linear positiva perfeita com o coeficiente de Pearson igual a 1. A correlação linear negativa perfeita ocorre quando os dados se alinham perfeitamente ao longo de uma reta com declividade negativa e o coeficiente de Pearson é igual a -1 .

É conveniente ressaltar que variáveis com alto grau de correlação não apresentam necessariamente qualquer relação de causa e efeito. A correlação indica simplesmente a tendência que as variáveis apresentam quanto à sua variação conjunta.

4.2 ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR

Formalmente, a análise de regressão parte de um conjunto de observações pareadas $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$, relativas às variáveis X e Y e considera-se uma reta a linha teórica de regressão descrita pela equação (2):

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \quad (2)$$

Onde, Y_i é a variável resposta associada à i -ésima observação de Y , X_i é a i -ésima observação do valor fixado para a variável independente (e não aleatória) de X , ε_i é o erro aleatório para a i -ésima observação, isto é, o efeito de fatores que estão afetando a observação de Y de forma aleatória, por suposição, consideramos que $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$. Sendo β_0 e β_1 parâmetros do modelo a serem estimados.

A diferença entre os valores observados e estimado, ε_i , também chamado de resíduo do modelo de regressão é obtido por:

$$\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (3)$$

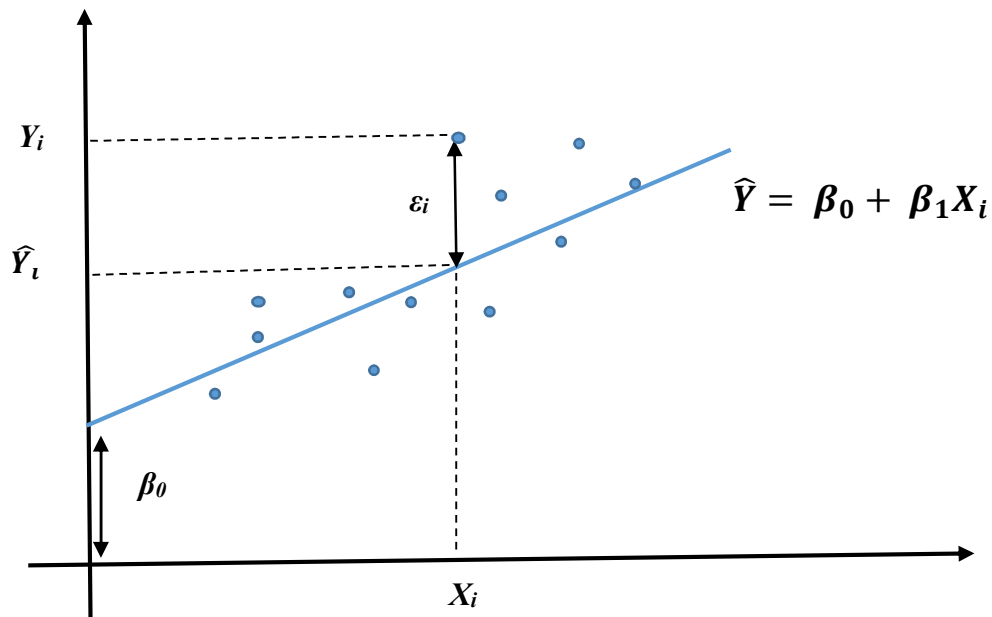
Onde \hat{Y}_i é o Y estimado.

Sendo que para cada valor de X_i ($i = 1, 2, \dots, n$), temos pela equação de regressão o valor estimado, tendo como resultado uma estimativa da verdadeira equação de regressão. Desse modo, podemos escrever:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_i \quad (4)$$

Se todos os pontos da amostra utilizados na estimativa dos parâmetros estiverem sobre a reta ajustada, então, podemos considerar que o modelo de regressão será perfeito. Entretanto, a ocorrência de um modelo perfeito dificilmente será observada. A regressão linear possibilita uma estimativa aproximada de um valor de Y para um dado valor de X . Portanto, é importante uma medida da variabilidade dos pontos amostrais acima e abaixo da reta de regressão, tal como a dispersão esquematicamente ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Linha de regressão.



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de Crespo (2002).

O resíduo relativo à i -ésima observação (ε_i), pode ser considerado uma estimativa do erro aleatório (ε_i), conforme ilustrado na Figura 1.

Intrinsecamente ao processo de estimação dos parâmetros da reta de regressão, é feita a premissa de que os erros, ou resíduos, são realizações de uma variável aleatória independente e normalmente distribuída com média zero, ou seja, $\mathcal{E}(\varepsilon_i) = 0$, e tendo variância σ^2 .

Como $\mathcal{E}(\varepsilon_i) = 0$, a variância dos erros ou resíduos ε_i será:

$$\text{Var}(\varepsilon_i) = \sigma_\varepsilon^2 = \mathcal{E}(\varepsilon_i^2) - \mathcal{E}^2(\varepsilon_i) = \mathcal{E}(\varepsilon_i^2) \quad (5)$$

Uma estimativa não enviesada da variância dos resíduos em torno da reta de regressão pode ser obtida por:

$$\widehat{\sigma_\varepsilon^2} = S_\varepsilon^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2}{n-2} = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \widehat{Y}_i)^2}{n-2} \quad (6)$$

A raiz quadrada da variância dos resíduos ε_i é denominada erro padrão da estimativa, σ^2 , e mede a dispersão dos resíduos em torno da reta de regressão. O erro padrão da estimativa pode ser estimado por:

$$\widehat{\sigma}_\varepsilon = S_\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \widehat{Y}_i)^2}{n-2}} \quad (7)$$

Para a estimação dos parâmetros β_0 e β_1 do modelo de regressão é estabelecido as seguintes suposições básicas:

1. Os erros ε_i são variáveis aleatórias;
2. Os erros têm valor esperado igual a zero $\mathcal{E}(\varepsilon_i) = 0$;
3. Os erros têm variância constante, $Var(\varepsilon_i) = \sigma^2$;
4. Os erros são não correlacionados, $cor(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$, para $i \neq j$;
5. Os erros têm distribuição Normal.

Partindo-se dessas suposições, podemos encontrar aproximações para os parâmetros β_0 e β_1 através das seguintes deduções:

$$\widehat{\beta}_0 \sim N \left(\beta_0, \frac{\sigma^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2} \right) \quad (8)$$

$$\widehat{\beta}_1 \sim N \left(\beta_1, \frac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2} \right) \quad (9)$$

Onde $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$ são as estimativas dos parâmetros da reta. Como o parâmetro σ^2 não é conhecido, devemos substituir por seu estimador S_ε^2 , a distribuição a ser utilizada é a t de Student com $(n - 2)$ graus de liberdade. As estimativas $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$ podem ser obtidas utilizando-se o método dos mínimos quadrados (MMQ) por meio das seguintes equações:

$$\widehat{\beta}_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n Y_i \sum_{i=1}^n X_i}{n \sum_{i=1}^n X_i - (\sum_{i=1}^n X_i)^2} \quad (10)$$

$$\widehat{\beta}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} - \widehat{\beta}_1 \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (11)$$

4.2.1 Testes de Hipóteses e Intervalos de Confiança

A existência de uma relação linear entre as variáveis X e Y pode ser avaliada a partir de testes de hipótese e os intervalos de confiança sobre os parâmetros β_0 e β_1 . Podendo ser expressa as seguintes hipóteses de interesse:

$H_0 : \beta_1 = 0$ (não existe relação linear);

$H_1 : \beta_1 \neq 0$ (existe relação linear).

Desse modo, os intervalos de confiança com nível de confiança $(1 - \alpha)$ para β_0 e β_1 são definidos por:

$$IC(\beta_0, 1 - \alpha) = \widehat{\beta}_0 \pm t_{(n-2)} (1 - \alpha/2) S_\varepsilon \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2}{n[\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2]}} \quad (12)$$

e

$$IC(\beta_1, 1 - \alpha) = \widehat{\beta}_1 \pm t_{(n-2)} (1 - \alpha/2) S_\varepsilon \sqrt{\frac{1}{[\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2]}}. \quad (13)$$

Para prever futuras observações, utiliza-se:

$$IC[Y(X); 1 - \alpha] = \widehat{Y}(X) \pm t_{(n-2)} (1 - \alpha/2) S_\varepsilon \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2}}. \quad (14)$$

A estatística do teste t é calculada pela equação 15:

$$t = \frac{\widehat{\beta}_1 - \beta_1}{S_{\widehat{\beta}_1}} = \frac{\widehat{\beta}_1 - \beta_1}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-2} \frac{1}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}} \quad (15)$$

Onde $\widehat{\beta}_1$ é a inclinação estimada, β_1 é a inclinação teórica e $S_{\widehat{\beta}_1}$ é o desvio padrão da estimativa de $\widehat{\beta}_1$. No caso, sob hipótese nula, $H_0 : \beta_1 = 0$, temos:

$$t = \frac{\widehat{\beta}_1}{S_{\widehat{\beta}_1}} \quad (16)$$

A hipótese nula, H_0 , é rejeitada se $|t| > t_{1-\alpha/2, n-2}$, onde $t_{1-\alpha/2, n-2}$ é o valor do t de Student para um nível de significância α e $(n - 2)$ graus de liberdade. Se não rejeitamos H_0 , concluímos que não existe relação linear significativa entre a variável explicativa (X) e a variável dependente (Y).

Após estimar os parâmetros da reta de regressão, objetiva-se verificar se os dados amostrais são descritos pelo modelo e, além disso, estabelecer a parcela da variabilidade amostral que foi, de fato, explicada pela reta de regressão.

4.2.2 Coeficiente de Determinação

O coeficiente de determinação é uma medida descritiva que representa a proporção da variação de “ Y ” que pode ser explicada por variações de “ X ”, segundo o modelo de regressão especificado. É definido pela seguinte razão:

$$R^2 = \frac{\widehat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) Y_i}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (17)$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação, sempre positivo ($0 \leq R^2 \leq 1$), Y_i é o valor observado da variável dependente, \widehat{Y}_i é o Y estimado da variável dependente e \bar{Y} é a média da variável dependente.

Também pode ser estimado por:

$$R^2 = \beta_1^2 \frac{S_X^2}{S_Y^2} \quad (18)$$

Onde S_X^2 é a variância amostral de X , S_Y^2 é a variância amostral de Y e β_1 é o coeficiente angular da reta de regressão.

O coeficiente de determinação, R^2 está relacionado ao coeficiente de correlação amostral, r , através da seguinte equação:

$$r = \pm \sqrt{R^2} \quad (19)$$

Onde o sinal de r é o mesmo do de β_1 .

4.3 ÍNDICE DE CONCORDÂNCIA

O índice de concordância “d”, proposto por Willmott (1985), permite a avaliação dos desvios entre os valores observados e os estimados. Tal como o coeficiente de determinação, seu valor varia de 0 a 1. Quanto menor o desvio, melhor o desempenho da metodologia avaliada, tendo o valor do índice de concordância mais próximo de 1. A concordância se refere a exatidão ou à aproximação dos dados estimados aos verdadeiros, observados; pode ser avaliada também graficamente pelo afastamento dos pontos cotados no gráfico de regressão em relação à reta de valores iguais, 1:1. É calculado conforme a equação 20:

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(Y_i - \bar{X}) - (X_i - \bar{X})]^2}{\sum_{i=1}^n (|Y_i - \bar{X}| + |X_i - \bar{X}|)^2} \quad (20)$$

Sendo frequentemente simplificada pela equação 21:

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - X_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|Y_i - \bar{X}| + |X_i - \bar{X}|)^2} \quad (21)$$

Onde d é o índice de concordância, X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) é o i -ésimo valor da variável observada, Y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) é o i -ésimo valor da variável predita, \bar{X} é a média dos valores de X (padrão) e n é o número de pares de valores.

4.4 ÍNDICE DE CONFIANÇA

A partir do cálculo do coeficiente de correlação “r” e do índice de concordância “d”, obtém-se o índice de confiança “c”, adimensional, proposto por Camargo e Sentelhas (1997) expresso pela equação 22:

$$c = r * d \quad (22)$$

Em que: r é o coeficiente de correlação e d é o índice de concordância.

O critério de interpretação de desempenho dos métodos, pelo índice “c”, pode ser verificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Critério de interpretação do desempenho dos métodos pelo índice “c”.

Valor de "c"	Desempenho
> 0,85	Ótimo
0,76 a 0,85	Muito Bom
0,66 a 0,75	Bom
0,61 a 0,65	Mediano
0,51 a 0,60	Sofrível
0,41 a 0,50	Mau
≤ 0,40	Péssimo

Fonte: CAMARGO e SENTELHAS (1997)

O índice “c” procura classificar o método como ótimo, quando reúne alto desempenho de exatidão e precisão; intermediário, quando ambos os parâmetros apresentam valores médios e/ou um alto e outro baixo; e ruim, quando os parâmetros de exatidão e precisão estão baixos.

4.5 TESTE DE IDENTIDADE

O teste de identidade consiste num procedimento que combina os resultados do coeficiente de correlação linear, o teste do erro médio e a estatística F, na forma modificada por Graybill (1976). Esse teste foi proposto por Leite e Oliveira (2002), tratando-se de uma regra de decisão referente à hipótese de identidade entre dois vetores quantitativos quaisquer, ou seja, grupo de dados quantitativos.

Considerando-se “ Y_I ” e “ Y_j ” dois vetores de dados quantitativos, nos quais o índice I indica os valores reais observados e o índice j indica as estimativas obtidas, normalmente distribuídos com média igual a “ θ ” e variância S^2 , representados por:

$$Y_1 = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & Y_{11} \\ 1 & \ddots & Y_{12} \\ \vdots & & \vdots \\ 1 & \cdots & Y_{1n} \end{bmatrix}; \quad Y_j = \begin{bmatrix} Y_{j1} \\ Y_{j2} \\ \vdots \\ Y_{jn} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Onde a relação entre Y_I e Y_j pode ser matricialmente expressa por:

$$Y_j = Y_1 \beta + \varepsilon \quad (24)$$

Sendo que:

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix}; \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (25)$$

Sob a hipótese de normalidade:

$$F(H_0) = \frac{(\beta - \theta)' \cdot (Y_1' Y_1) \cdot (\beta - \theta)}{2QMR} \sim F_\alpha(2, n - 2 \text{ g.l.}) \quad (26)$$

Na qual:

$$\beta = \begin{bmatrix} \widehat{\beta}_0 \\ \widehat{\beta}_1 \end{bmatrix}; \quad \theta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ e } Y_1' Y_1 = \begin{bmatrix} n & \sum Y_1 \\ \sum Y_1 & \sum Y_1^2 \end{bmatrix} \quad (27)$$

Onde QMR é o quadrado médio dos resíduos da regressão $Y_j = \beta_0 + \beta_1 Y_1$, tomando-se Y_I como o método padrão e Y_j como o método a ser testado. Por conseguinte, com $n - 2$ graus de liberdade (g.l.) e a um nível de significância “ α ”, a estatística F pode ser utilizada para testar a hipótese $H_0: \beta' = [0 \ 1]$. Caso, $F(H_0) \geq F_\alpha(2, n - 2 \text{ g.l.})$, a hipótese H_0 é rejeitada. No entanto, caso $F(H_0) < F_\alpha(2, n - 2 \text{ g.l.})$, a hipótese não é rejeitada, adota-se a identidade entre os dois conjuntos de dados, ou seja, $Y_j = Y_I$ em um nível “ α ” de significância.

O valor do erro médio ($\bar{\varepsilon}$) é definido pela seguinte expressão:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\left\{ \sum \left[\frac{Y_{ji} - Y_{1i}}{Y_{1i}} \right] \right\}}{n} \quad (28)$$

Considerando que os erros $\varepsilon_i = (Y_{ji} - Y_{1i})/Y_{1i}$ seguem distribuição normal, a hipótese $H_0: \bar{\varepsilon} = 0$ versus $H_a: \varepsilon = 0$ pode ser testada, utilizando-se a estatística t , dada por:

$$t_{\bar{\varepsilon}} = \frac{\bar{\varepsilon} - 0}{S_{\bar{\varepsilon}}} \quad (29)$$

Onde:

$$S_{\bar{\varepsilon}} = \frac{S_{\varepsilon}}{\sqrt{n}} \quad (30)$$

Com $(n - 1)$ graus de liberdade.

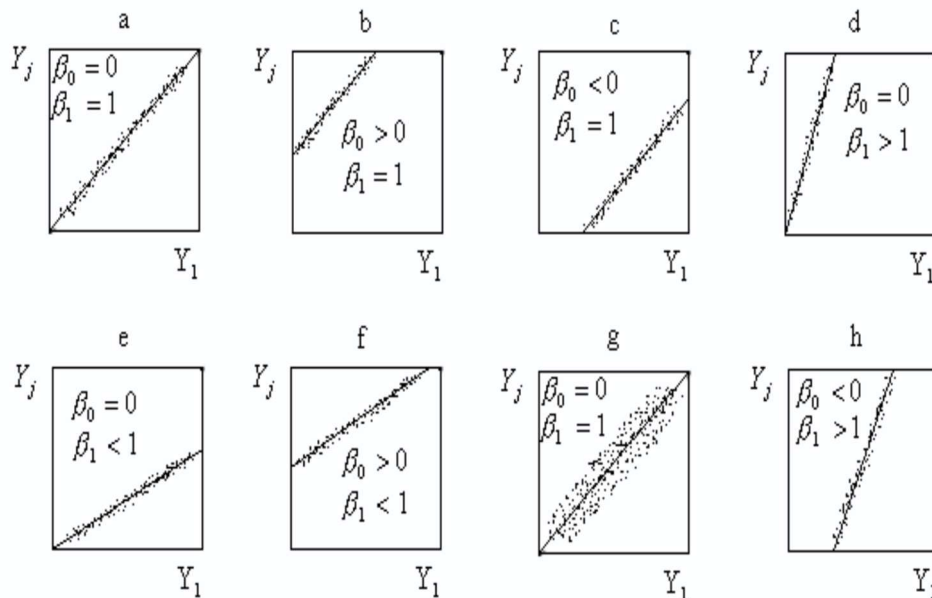
Caso, $t_{\bar{\varepsilon}} \geq t_{\alpha}(n - 1)$, a hipótese H_0 é rejeitada. No entanto, caso $t_{\bar{\varepsilon}} < t_{\alpha}(n - 1)$, adota-se que a diferença entre os dois métodos comparados seja casual, ou seja, a hipótese H_0 é aceita.

Devido ao denominador da estatística F ser $2QMR$, podemos considerar que quanto maior for a correlação entre os conjuntos de dados, menor será o QMR . Portanto, maior será o valor de $F(H_0)$ e maior a chance de rejeitar H_0 . Quando os valores estimados forem muito similares aos valores reais, expressando alta precisão de Y_j em relação a Y_1 , qualquer diferença, por menor que seja, entre as estimativas contidas nos dados leva à rejeição da hipótese H_0 . Para contornar este inconveniente, foi proposto por Guimarães (1994) a combinação da estatística $F(H_0)$, da porcentagem de erro médio e do coeficiente de correlação, para comparar dados estimados por modelos de regressão com dados observados. Requerendo a fixação de limites aceitáveis para o coeficiente de correlação e para a porcentagem média do erro. Bem como, a necessidade de quantificar o grau de associação entre os dados estimados e os dados reais. Essa medida se faz necessária pois, somente o valor de β_I e a informação de que $\beta_I \neq 1$ não quantificam o quanto os dois vetores de dados estão associados.

Conforme a representação da Figura 2 (g), é possível encontrar um valor baixo de erro médio, ou seja, com $\beta_0 = 0$, simultaneamente com $\beta_I = 1$, mas com baixo valor para o coeficiente de correlação entre os dados estimados (Y_j) e os valores reais (Y_1).

A Figura 2 (a) ilustra a representação caso as hipóteses $H_0: \beta' = [0 \ 1]$ e $H_0: \bar{\varepsilon} = 0$ não sejam rejeitadas. Mesmo assim, ainda é possível que maior dispersão de Y_j em relação a Y_I ainda ocorra. Desta forma, $H_0: \beta' = [0 \ 1]$ e $H_0: \bar{\varepsilon} = 0$ não sejam rejeitadas, juntamente com alta correlação entre Y_j e Y_I , o que nos permite concluir, com certa segurança, que os valores estimados não são estatisticamente diferentes dos valores reais. No entanto, já que a hipótese $H_0: \bar{\varepsilon} = 0$ não foi rejeitada, com intuito de evitar a subjetividade na definição do que seria “alta” correlação, o valor estimado é comparado com $1 - |\bar{\varepsilon}|$.

Figura 2 - Situações possíveis com o uso de técnica de regressão linear simples para testar a identidade entre valores estimados e observados, na comparação entre dois métodos.



FONTE: Leite e Oliveira (2002).

Para que haja identidade entre os métodos é necessário que após o ajuste de regressão linear, todos os critérios sejam atendidos: $F(H_0)$ seja não significativo, $\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$, simultaneamente, erro médio ($\bar{\varepsilon}$) baixo e não diferente de zero, assim como o erro médio calculado ($t_{\bar{\varepsilon}}$) e que o coeficiente de correlação linear de Pearson (r) seja alto, significativo e maior do que $1 - |\bar{\varepsilon}|$.

4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A comparação do desempenho dos dois métodos foi conduzida com base nas estatísticas descritas anteriormente e com o uso do teste t pareado. Para o teste de ajuste das distribuições probabilísticas às concentrações de vanádio no solo foi adotado o teste de Kolmogorov-Smirnov. Para a estimativa e testes dos parâmetros do modelo de regressão linear e para a aplicação do teste t , foi adotada a transformação logarítmica aos dados, no entanto, os resultados foram apresentados na escala original. As análises dos dados foram conduzidas utilizando-se planilha eletrônica e o software R (R Core Team 2020), adotando-se nas análises confirmatórias o nível de significância de 5 %.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEORES DE VANÁDIO NAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA SRM 2709 *San Joaquin soil*

O teor médio de vanádio nas amostras de referência SRM 2709 *San Joaquin soil* recuperado pelo método USEPA 3051A foi de 57,97 mg kg⁻¹ (taxa de recuperação de 93,50 %), com um intervalo de confiança de 95% variando de 52,97 a 62,97 mg kg⁻¹, observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teores de vanádio nas amostras de referência SRM 2709 *San Joaquin soil* (em mgKg⁻¹).

Repetições	USEPA 3051A	USEPA 3050B
1	57,14	44,76
2	56,50	44,50
3	60,26	39,26

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Portanto, não apresentou diferença em comparação ao valor padrão certificado na amostra NIST 2709, que contém 62 mg kg⁻¹ de vanádio. Por sua vez, com o método USEPA 3050B obteve-se um teor médio de 42,84 mg kg⁻¹ (taxa de recuperação de 69,10 %), com um intervalo de confiança de 95% variando de 35,12 a 50,56 mg kg⁻¹, inferior àquele certificado na amostra de referência SRM 2709 *San Joaquin soil*. Como era esperado, o método USEPA 3051A apresentou uma recuperação superior (P<0,05) àquela obtida pelo método USEPA 3050B. Este comportamento pode ser atribuído à composição da solução extratora e ao uso de ambiente fechado no método USEPA3051A e com isso propiciando uma digestão mais completa.

5.2 TEORES DE VANÁDIO NOS SOLOS

Os teores de vanádio obtidos nas amostras de solos pelo método USEPA 3051A variaram de 3,97 mg kg⁻¹ a 652,23 mg kg⁻¹, com média de 190,91 mg kg⁻¹ e mediana igual a 82,81 mg kg⁻¹, um desvio padrão de 200,98 mg kg⁻¹. Os teores obtidos pelo método USEPA 3050B variaram entre 0,86 mg kg⁻¹ e 392,23 mg kg⁻¹, com média de 111,84 mg

kg⁻¹ e mediana igual a 46,24 mg kg⁻¹, um desvio padrão de 123,27 mg kg⁻¹ (Tabela 4). A distribuição dos dados para ambos os métodos USEPA 3051A (0,97) e USEPA 3050B (0,94) é levemente assimétrica à direita. Os teores médios de vanádio obtidos com o uso do método USEPA 3051A, corroborando o comportamento observado nas amostras de referência SRM 2709 *San Joaquin soil*, foram superiores ($P < 0,05$) em comparação àqueles do método USEPA 3050B. Os métodos possuem um grau de dispersão similar (Tabela 4), indicando o mesmo grau de confiabilidade analítica na determinação dos teores de vanádio nos solos.

Tabela 4 - Estatísticas descritivas dos teores de vanádio nos solos.

	<i>USEPA3051A</i>	<i>USEPA3050B</i>
Média (mg kg ⁻¹)	190.91	111.84
Mediana (mg kg ⁻¹)	82.81	46.24
Desvio padrão (mg kg ⁻¹)	200.98	123.27
Coefficiente de Variação (%)	105,27	110,22
Curtose	-0.44	-0.50
Assimetria	0.97	0.94
Mínimo (mg kg ⁻¹)	3.97	0.86
Máximo (mg kg ⁻¹)	652.23	392.23
Amostra (n)	52	52

FONTE: Elaborado pelo autor, com base nos dados de SUPPI (2020).

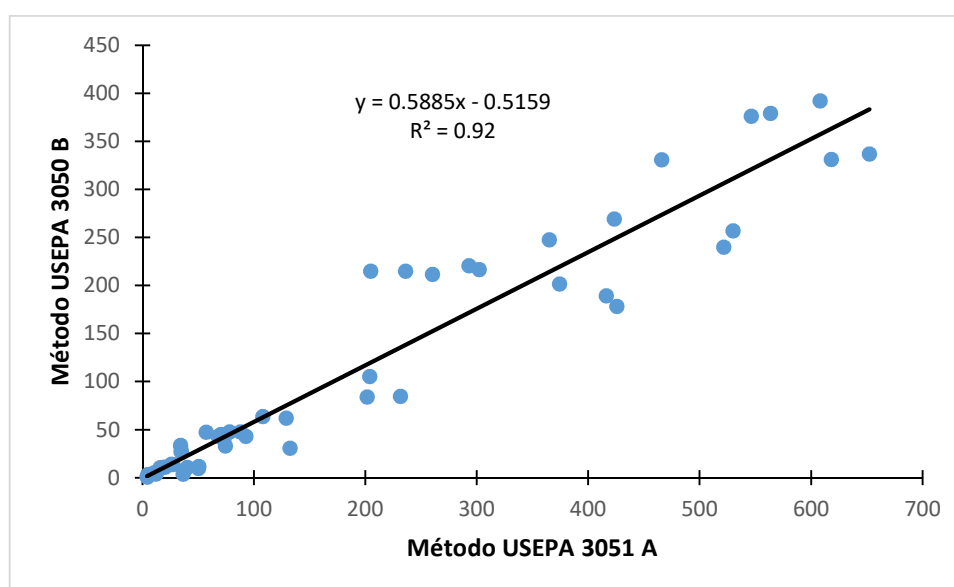
Verificou-se diferença ($P < 0,05$) entre os teores médios de vanádio nos solos entre os dois métodos testados. A maior capacidade de determinação de vanádio pelo método USEPA 3051A, observada principalmente em amostras de solos com elevada concentração do metal (Figura 3), pode ser atribuída ao efeito combinado da pressão e da alta temperatura de ebulição atingida, que aumentam a cinética de reação e, conseqüentemente, diminui o tempo de digestão. Considerando que a temperatura é uma das variáveis que mais influenciam na precisão da digestão da abertura, o seu controle permite maior reprodutibilidade dos resultados. Deve-se ainda, tomar em conta o fato do método USEPA 3050B ser realizado em sistema aberto e sob pressão atmosférica quando comparado ao sistema fechado em microondas, bem como a possibilidade de perdas do analito por volatilização (CAMPOS et al., 2005; ABREU et al., 2002; SILVA, 2012; SOUZA et al., 2015). Há também que se considerar a relação massa da amostra/volume

da solução extratora, uma vez que no método USEPA 3050B essa relação é de 1,0 g:10 ml e para o método USEPA 3051A é de 0,5 g:10 ml de solução extratora (USEPA, 1998).

Os coeficientes de correlação linear e de determinação apresentaram valores considerados altos, 0,96 e 0,92, respectivamente. Verifica-se, neste caso, certa similaridade na tendência quanto à capacidade extrativa dos dois métodos, no entanto, observa-se (Figura 3) que isto ocorre, principalmente, em relação aos menores teores de vanádio. A similaridade, no geral, quanto ao comportamento dos dois métodos também foi apontada pelos coeficientes de Willmott ($d = 0,87$) e de confiança de Camargo e Sentelhas ($c = 0,83$) o que indica o alto grau de concordância, no caso do primeiro e um desempenho “Muito bom” no caso do segundo coeficiente.

As estimativas dos parâmetros de regressão linear obtidos foram, $\beta_0 = -0,5159$ e $\beta_1 = 0,5885$ (Figura 3). O valor do intercepto (β_0) não diferiu de zero ($P > 0,05$) indicando que os dois métodos não diferem na origem, no entanto, a inclinação (β_1) diferiu de um (1) apontando o comportamento diferencial dos dois métodos nos maiores teores de vanádio no solo.

Figura 3 – Gráfico de dispersão, correlação entre os teores de vanádio recuperados pelos métodos USEPA 3050B e USEPA 3051A das amostras nos solos (em mgKg^{-1}).



FONTE: Elaborado pelo autor, com base nos dados de SUPPI (2020).

No caso do teste de identidade, de acordo com os critérios propostos por Leite e Oliveira (2002), o valor $F(H_0)$ foi significativo (580,1; $P < 0,05$), como da mesma forma

que o erro médio calculado ($t_{\bar{e}}$) diferiu de zero ($P < 0,05$). Isto ocorre, principalmente, quando o valor do quadrado médio do erro é pequeno comparativamente ao quadrado médio da regressão, resultando num valor de $F(H_0)$ significativo, o que indica a diferença na capacidade extrativa entre os dois métodos. Portanto, com base na regra de decisão adotada, $Y_j \neq Y_1$, ($Y_j = \text{USEPA 3050B}$ e $Y_1 = \text{USEPA 3051A}$), a hipótese $H_0 : \beta = [0,1]$ deve ser rejeitada, assumindo-se que há diferença entre os métodos na capacidade de extração de vanádio das amostras de solos.

Pelo procedimento convencional, como o coeficiente de correlação linear entre os dois métodos ($r = 0,96$) foi significativo ($p < 0,05$), o valor alto do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,92$) do modelo de regressão linear, o coeficiente de Willmott seja considerado alto ($d=0,87$) e coeficiente de confiança (Camargo e Sentelhas) seja considerado “Muito bom” ($c=0,83$), esse conjunto de dados deveria ser considerado acurado e preciso e com alto grau de similaridade, indicando não haver diferença nos teores de vanádio extraídos com os dois métodos avaliados. No entanto, de acordo com procedimento de Leite e Oliveira (2002), o teste t para o erro médio demonstra que os valores entre os métodos diferiram, devendo-se considerar que os métodos não são concordantes.

Estes resultados também foram observados por Silva (2012), comparando os dois métodos de digestão de amostras de solos, que obteve altas correlações positivas entre os métodos USEPA 3051A e USEPA 3050B, mas consideraram que o método USEPA 3051A é mais eficiente que o método USEPA 3050B na extração de teores considerados ambientalmente disponíveis dos metais Zn, Cu, Cd, Pb e Ni, pois além de proporcionar maiores recuperações destes elementos, exige menor tempo de digestão, menor consumo de solução extratora e redução no risco de contaminação. Madeira (2013), comparando os métodos USEPA 3051A e USEPA 3050B na determinação de teores naturais de Ni em solos catarinenses, considerou que o método USEPA 3051A apresentou taxas de recuperação dos teores de Ni nas amostras de referência superiores ao método USEPA 3050B, devido ao procedimento ser conduzido em sistema fechado, em microondas, apresentando vantagens como o tempo de digestão, altas temperaturas mantidas homogêneas em todas as amostras e a elevada pressão que minimiza as perdas dos analitos. Sendo que o método USEPA 3050B, por ser em sistema aberto, em bloco digestor, não mantém a temperatura homogênea em todas as amostras, podendo haver perdas dos analitos, além de elevado tempo de digestão.

Entretanto, Campos et al., (2005) consideraram que os métodos USEPA 3051A e USEPA 3050B de digestão de amostras de solos não diferiram estatisticamente quanto aos teores médios obtidos de Cr, Cu, Ni e Zn em fosfatos de rocha. Chen & Ma et al., (1998) também não encontraram diferenças significativas para o teor de Hg determinados em amostras de solos digeridas pelos dois métodos. Souza et al., (2012) verificaram que os métodos USEPA 3051A e USEPA 3050B são idênticos na extração de teores de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários.

Conforme Zonta et al. (2019, In: ZUFFO 2019), ambos os métodos, USEPA 3051A e USEPA 3050B, são comumente empregados na digestão para abertura de amostras de solos, devendo a escolha do método levar em consideração as condições específicas de cada material, como seu tipo e origem. Apesar do método USEPA 3050B ser mais trabalhoso, utiliza-se somente a chapa aquecedora na etapa de extração, enquanto a extração pelo método USEPA 3051A é feita no forno de microondas, equipamento de elevado custo e maior manutenção, limitando o número de amostras a serem analisadas.

Apesar de notar-se elevados valores para seus coeficientes de determinação e correlação indicando a viabilidade da utilização de ambos os métodos na determinação de vanádio em solos, devido ao valor de $F(H_0)$ ser significativo não satisfaz todos os critérios de identidade entre os métodos de acordo com Leite e Oliveira (2002). Portanto, deve-se considerar que há diferença significativa na comparação entre os métodos USEPA 3051A e USEPA 3050B.

De modo geral, a escolha deve ser analisada com cautela, tanto em relação ao uso de soluções extratoras e ao tipo de abertura mais adequado para determinação de elementos-traço em solos e plantas, quanto em relação a maior reprodutividade analítica no controle de qualidade, considerando-se, além da segurança operacional, os custos de implantação e manutenção. Além de considerar que a escolha do método de extração depende muito mais da disponibilidade do que da possível eficiência do sistema de abertura para certos elementos-traço.

6. *Conclusões*

Há diferença quanto a eficiência de determinação de vanádio entre os dois métodos testados.

O método USEPA 3051A foi mais eficiente que o método USEPA 3050B na recuperação de vanádio nas amostras de referência de referência SRM 2709 *San Joaquin soil*.

Os teores de vanádio obtidos nos solos com o método USEPA 3051A foram maiores que aqueles determinados com o método USEPA 3050B, principalmente nas amostras com maiores concentrações do metal.

Embora não tenha sido observada identidade entre os métodos conforme o critério de Leite e Oliveira (2002), os valores dos coeficientes, de correlação linear e de determinação, e os índices, de concordância e de confiança, obtidos possibilitam a utilização de ambos os métodos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; van RAIJ, B. **Restriction in the use of correlation coefficients in comparing methods for the determination of the micronutrients in soils.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 29, p. 1961-1972, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. **Análise química de solo para metais pesados.** In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. (Org.). Tópicos em Ciência do Solo. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 645-692, 2002.
- ABREU, L. B.; ARAUJO, E. F.; CURTI, N.; MARQUES, J. J. **Determinação do teor total de elementos-traço em solos sob eucalipto na depressão central, Rio Grande do Sul.** Revista brasileira de Agrociência, v. 18, n. 1, p. 33-43, 2012.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRON, V. **Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil.** Rev. Bras. Ciênc. Solo [online], v. 27, n. 6, p. 985-1002. ISSN 1806-9657, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000600003>. Acesso em: 16 nov. 2020.
- ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; GABARDO, J.; SOUZA, L. C. P.; REISSMANN, C. B. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, n. 6, p. 1879-1888, 2009.
- ARAUJO, M. A. **Modelos agro-meteorológicos na estimativa da produtividade da cultura da soja na região de Ponta Grossa, Estado do Paraná.** Maringá: Acta Sci., Agron., v. 33, n. 1, 2011.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Vanadium.** Atlanta, 2012.
- BONILLA-OVALLOS, C. A. **Validación de la precipitación estimada por modelos climáticos acoplados del proyecto de intercomparación CMIP5 em Colombia.** Bogotá: Rev. acad. colomb. cienc. exact. fis. nat., v. 41, n. 158, 2017.
- BRINGHENTI, I.; ALMEIDA, J. A.; HOFER, A. **Mineralogia e gênese de argissolos das Serras do Tabuleiro/Itajaí, Estado de Santa Catarina.** Viçosa: Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 36, n. 4, 2012.
- BUSSAB, W. D. O., MORETTIN, P. A. **Estatística Básica.** São Paulo: Saraiva, 2010, 540p.
- CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais com subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade.** 2009, 304p. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

CAMARGO, A. P., SENTELHAS, P. C. **Avaliação do desempenho de diferentes métodos de estimativa da evapotranspiração potencial no Estado de São Paulo.** Revista Brasileira de Agrometeorologia, Santa Maria, v.5, n.1, p. 89-97, 1997.

CAMARGO, M. S.; ANJOS, A. R. M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. **Adubação fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz.** Scientia Agricola, v. 57, n. 3, p. 513-518, 2000.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. **Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** DD nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>. Acesso em: 16 nov. 2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Inventário Estadual de Resíduos Sólidos urbanos.** São Paulo: CETESB, 2017. ISSN 0103-4103. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/residuossolidos/wp-content/uploads/sites/26/2018/06/inventario-residuos-solidos-urbanos-2017.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2020.

CHAMPO-JIMÉNES, O. **Construcción de mapas de LAI y fAPAR de la Reserva de la Biósfera Mariposa Monarca y su comparación com mapas globales.** Ciudad Victoria: CienciaUAT, v. 8, n. 2, 2014.

CHEN, M.; MA, L. Q. **Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils.** Journal of Environmental Quality, v. 27, n. 6, p. 1294-1300, 1998.

CHEN, M.; MA, L. Q. **Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils.** Soil. Sci. Soc. Am. J., v. 65, p. 491-499, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução nº 420 de 28 de Dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Brasília, 2009, no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 16 nov. 2020.

CORREA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encosta basálticas do Estado de Santa Catarina.** 2003, 146p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2003.

COSTA, A.; ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A.; COSTA, A.; LUCIANO, R. **V. Funções de pedotransferência para estimar a retenção e disponibilidade de água em solos do estado de Santa Catarina, Brasil.** Viçosa: Rev. Bras. Ciênc, Solo, v. 37, n. 4, p. 889-910, 2013. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832013000400007&lng=en&tlng=en. Acesso em: 16 nov. 2020.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil.** São Paulo: Química Nova, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CRESPO, A. A. **Estatística Fácil.** 18. ed. São Paulo: Saraiva, 2002.

CUNHA, P. C. R.; NASCIMENTO, J. L.; SILVEIRA, P. M.; JUNIOR, J. A. **Eficiência de métodos para o cálculo de coeficientes do tanque classe A na estimativa da evapotranspiração de referência.** Goiânia: Pesq. Agropec. Trop., v. 43, n. 2, p. 114-122, 2013.

DEMÉTRIO, C. G. B.; ZOCCHI, S. S. **Modelos de Regressão.** Piracicaba, 2011, 220p.

ERHART, J. **Efeito do pó de basalto nas propriedades químicas do solo e nutrição da videira.** 2009, 72f. (Dissertação de Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2009.

FERREIRA, E. R. N. C. **Química e Mineralogia de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages.** 2013, 161p. (Tese de Doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2013.

GARCIA, B. I. L. **Modelos de estimación de las temperaturas promedio de la mínima, máxima y media diaria para la region andina de venezuela.** Maracay: Agronomía Trop., v. 58, n. 2, 2008.

GRAYBILL, F. A. **Theory and application of linear model.** Belmont: Duxbury, 1976, 704p.

GUIMARÃES, D. P. **Desenvolvimento de um modelo de distribuição diamétrica de passo invariante para prognose e projeção da estrutura de povoamentos de eucalipto.** 1994. 160f. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1994.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of chemical terminology: Gold book.** Disponível em:

<http://goldbook.iupac.org/terms/view/L03540>. Acesso em: 16 nov. 2020.

JOHNSTON, H. M.; VORSAUER, A.; CHAN, H. T. **Groundwater impact studies at three Ontario Hydrocoal ash landfills.** Air and Waste Management Association, 301p., p67, 1992.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. 2. ed. São Paulo: Pearson – Prentice Hall, 2004.

LEITÃO, M. M. V. B. R. **Avaliação do desempenho de diferentes métodos de estimativa da evaporação para duas regiões da Paraíba**. Campina Grande: Rev. bras. eng. agríc. ambient., v. 11, n. 6, 2007.

LEITE, H. G.; OLIVEIRA, F. H. T. **Statistical procedure to test the identity of analytical methods**. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 33, p. 1105-1118, 2002.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traços em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, SP**. 2001, 248p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LUJANO, A. **Métodos alternativos de estimación de evapotranspiración de referencia em la estación de Yauri – Cusco, Perú**. Puno: Rev. investig. Altoandín., v. 21, n. 3, 2019.

LUNARDI NETO, A.; ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A.; MAFRA, A. L.; MEDEIROS, J. C.; ALBERTON, A. **Atributos físicos do solo em área de mineração de carvão influenciados pela correção da acidez, adubação orgânica e revegetação**. Lages: Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, n. 4, p. 1379-1388, 2008.

Disponível em:

<https://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32n4/a02v32n4.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2020.

MADEIRA, M. M. **Determinação dos teores naturais de níquel em solos do estado de Santa Catarina**. 2013. 55p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2013.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. **Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos**. São Paulo: Química Nova, v. 31, n. 3, p. 556-561, 2008.

MILAN, L. A. **Estatística Aplicada**. São Carlos, UFSCAR, 2014, 161p.

NIST – National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials**. – SRM 2709 *San Joaquin soil*.

OLIVEIRA, E. A. **Métodos para análise de concordância: estudo de simulação e aplicação a dados de evapotranspiração**. 2016. 177p. (Tese de Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

OLIVEIRA, E.; SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P. **Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais**. São Paulo: Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1107-1111, 2008.

PAES SOBRINHO, J. B.; ALMEIDA, J. A.; ERHART, J. **Mineralogia, propriedades químicas e classificação dos solos da serra do litoral leste do Estado de Santa Catarina, Brasil**. Revista de Ciências Agroveterinárias, Lages, v. 8, n. 1, p. 9-24, 2009.

PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SILVEIRA, C. B.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C. **Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito**. Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v. 10, n. 1, p. 54-61, 2011.

PIERANGELI, M. A. P. et al. **Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 39, n. 4, p. 1048-1057, 2015.

PIMENTA, B. D. **Estimativa da área de folíolos de soja utilizando o software IMAGEJ**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, XLV, 2016, Florianópolis. Anais Eletrônicos [...]. Disponível em: <file:///C:/Users/DomJoinUser/Downloads/13709147447885786921462896612resumo-completo-conbea-2016..pdf>. Acesso em: 16 nov. 2020.

QUINÁGLIA, G. A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso**. 2001, 164p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

QUININO, R. C.; REIS, E. A.; BESSEGATO, L. F. **O coeficiente de determinação R² como instrumento didático para avaliar a utilidade de um modelo de regressão linear múltipla**. Belo Horizonte: UFMG, 1991, 14p.

R Development Core Team (2020). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Viena, Austria. ISBN 3 – 900051-07-0, URL: <http://www.R-project.org>.

RESENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio São Francisco**. 2009, 128p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, MG, 2009.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. **Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction**. Analytica Chimica Acta, v. 462, p. 59-72, 2002.

SCHWAB, N. T.; STRECK, N. A.; REHBEIN, A.; RIBEIRO, B. S. M. R.; ULHMANN, L. O.; LANGNER, J. A.; BECKER, C. C. **Dimensões lineares da folha e seu uso na determinação do perfil vertical foliar do gladiolo**. Campinas: Bragantia, v. 73, n. 2, 2014.

SILVA, F. C.; NETO, J. W.; ZANFELICI, M. R. **Comparação metodológica para abertura de resíduos sólidos orgânicos urbanos na determinação dos teores totais**

de metais pesados. International Conference on Engineering and Computer Education, São Paulo, p. 501-504, 2007.

SILVA, V. J. **Desempenho de diferentes métodos de estimativa da evapotranspiração de referência diária em Uberlândia, MG.** Uberlândia: Biosci. J., v. 27, n. 1, p. 95-101, 2011.

SILVA, Y. J. A. B. **Métodos de digestão de solos e fertilizantes para análises de metais pesados.** 2012, 33p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2012.

SOUZA, C. P. C.; ABREU, C. A.; ANDRADE, C. A. **Identidade de métodos analíticos para quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários.** In: FERTBIO, 2012, Maceió. Anais Eletrônicos [...].

Disponível em:

<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77377/1/2012AA67.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2020.

SOUZA, M. L. A. **Avaliação do desempenho de métodos empíricos para a estimativa da evapotranspiração de referência em Rio Branco, Acre.** Scientia Naturalis, v. 2, n. 1, p. 254-267, 2020.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V.; HAZIM, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. **Biodisponibilidade de metais traço em sedimentos: uma revisão.** Braziliam Journal of Radiation Sciences. International Joint Conference Radio, Brazil. Sociedade Brasileira de Proteção Radiológica - SBPR, Gramado, RS, p. 26-29, 2015.

SUPPI, I. M. Teores de Vanádio em solos. Destinatário: Marcos Roberto Schein. [Lages], 22 de maio de 2020, mensagem eletrônica.

TAVARES, S. R. L.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação de diferentes métodos de extração de metais pesados em solos contaminados provenientes de atividades de galvanoplastia.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2017. Documentos/Embrapa Solos, ISSN 1517- 2627, 195. Disponível em:

<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/950815/avaliacao-de-diferentes-metodos-de-extracao-de-metais-pesados-em-solos-contaminados-provenientes-de-atividades-de-galvanoplastia>. Acesso em: 16 nov. 2020.

TEÓDULO, M. J. R.; LIMA, E. S.; NEUMANN, V. H. M. L.; LEITE, P. R. B.; SANTOS, M. L. F. **Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil.** Estudos geológicos, v. 13, p. 23-34, 2003.

TESKE, R.; LUNARDI NETO, A.; HOFER, A.; ALMEIDA, J. A. **Caracterização química, física e morfológica de solos derivados de rochas efusivas no planalto sul de Santa Catarina, Brasil.** Revista de Ciências Agroveterinárias, v. 12, p. 175-186, 2013.

TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo**. 2003, 124p. (Tese de Doutorado) – Universidade de São Paulo, Ribeirão preto, SP, 2003.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Method 3050B –Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Washington, DC, Revision 2, December 1996, 12p.

Disponível em:

<https://www.epa.gov/esam/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>. Acesso em: 16 nov. 2020.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Method 3051 – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, DC, Revision 0, September 1994, 14p.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, DC, Revision 1, February 2007, 30p. Disponível em:

<https://www.epa.gov/esam/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-and-oils>. Acesso em: 16 nov. 2020.

WILLMOTT, C.J.; ACKLESON, S. G.; DAVIS, R. E.; FEDDEMA, J. J.; KLINK, K. M.; LEGATES, D. R.; O'DONNELL, J.; ROWE, C. M. **Statistic for the evaluation of model performance**. Journal of Geophysical Research, Washington, v. 90, n. C5, p. 8995-9005, 1985.

WILLMOTT, C.J. **On the validation of models**. Physical Geography, Boston, v.2, p. 184-194, 1981.

WILLMOTT, C.J.; ROBESON, S. M.; MATSUURA, K. **Short Communication: A Refined Index of Model Performance**. Intl. Journal of Climate, Maden, v. 32, p. 2088-2094, 2012.

ZONTA, E.; SANTOS, F. S.; RIBEIRO, J. C.; SOBRINHO, N. M. B. A. Comparação entre os principais métodos de digestão para a determinação de metais pesados em solos e plantas. In: ZUFFO, A. M. **A produção do conhecimento nas ciências agrárias e ambientais 2**. In: Ponta Grossa: Antena Editora, v. 2, 2019. Disponível em:

<https://www.finersistemas.com/atenaeditora/index.php/admin/api/artigoPDF/12718>.

Acesso em: 16 nov. 2020.