

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

FÁBIA SHIRLEY RIBEIRO SILVA

**PREDIÇÃO DE Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn EM SOLOS DE MANGUEZAL
POLUÍDO NO NORDESTE DO BRASIL POR MEIO DA
ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

RECIFE

2022

Fábia Shirley Ribeiro Silva

Tecnóloga em Agroecologia

Predição de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn em solos de manguezal poluído no Nordeste do Brasil por meio da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientadores:

Dr. Flávio Adriano Marques

Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi

Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa

**Recife
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586p

Silva, Fábيا Shirley Ribeiro Silva

Predição de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn em solos de manguezal poluído no Nordeste do Brasil por meio da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo / Fábيا Shirley Ribeiro Silva Silva. - 2022.
48 f. : il.

Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da .

Coorientadora: Caroline Miranda .

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2022.

1. Metal pesado. 2. Poluição. 3. Quimiometria. 4. Qualidade Ambiental. I. , Yuri Jacques Agra Bezerra da, orient. II. , Caroline Miranda, coorient. III. Título

CDD 631.4

FÁBIA SHIRLEY RIBEIRO SILVA

Predição de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn em solos de manguezal poluído no Nordeste do Brasil por meio da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 22 de Fevereiro de 2022

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gabriel Nuto Nóbrega
Universidade Federal Fluminense

Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico as matriarcas da minha família
por tudo que passaram para que eu chegasse até aqui.
Mesmo com todas oportunidades que lhes foram roubadas,
consequimos! Essa conquista é nossa!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Silvanete e Francisco, por todo amor e incentivo, por serem quem são para mim e meus irmãos. Nunca pouparam esforços para educar-nos, e investir nos nossos estudos. São minha força e alegria.

Aos meus irmãos, Pedro e Iara, por sempre estarem comigo, me apoiando e me dando tanto afeto. São a parte mais bonita da minha história.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yuri Jacques, pela orientação, gentileza, empatia e pelos grandes ensinamentos. É um grande exemplo de como trabalhar com recursos humanos, pois sabe trazer equilíbrio na relação produtividade/humanidade, isso faz total diferença no processo, e fez no meu. Sou muito grata!

Aos coorientadores, Dr. Flávio Adriano, Profa. Dra. Caroline Biondi e Prof. Dr. Ronny Sobreira, pela parceria e contribuições.

A Profa. Dra. Caroline Biondi e Dra. Paula Renata pela grande parceira cedendo as amostras utilizadas neste trabalho, e também pelas colaborações valiosas na construção do texto.

Ao prof. Dr. Ygor pelas contribuições, sempre esteve presente nas bancas trazendo colocações importantes para melhoria deste trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Pesquisa em Conservação do Solo e Qualidade Ambiental, em especial, a Cinthia Atanázio e Angelo Maia pela ajuda nas etapas metodológicas do trabalho.

Aos amigos de pós-graduação, Jakson, Maryana, Clênia, Luiz, Vitória, Giorgia, Karol, que estiveram comigo, compartilhando momentos, dividindo forças, minha trajetória foi mais leve com vocês ao meu lado.

Aos pesquisadores Aldrin Marin e Thiago Costa por incentivarem a minha carreira acadêmica e me darem oportunidades para adentrar nesse ambiente de pesquisa.

Aos meus melhores amigos: Roberta, Vanessa, Maria das Neves, Elizandra, Maicon e Halanna, mesmo distante fisicamente sempre foram presença na minha vida, e neste momento não poderia ser diferente. Agradeço a força que cada um me deu nesse processo.

Ao corpo docente do programa de pós-graduação em Ciência do Solo da UFRPE pela competência e comprometimento com a formação de qualidade de seus alunos, em especial aos professores, Jean Cheyson e Giselle Fracetto, que são inspiração para mim.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos e todas que de alguma forma contribuíram para a construção deste trabalho. Gratidão!

Predição de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn em solos de manguezal poluído no Nordeste do Brasil por meio da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo

RESUMO

A espectroscopia de reflectância no infravermelho tem apresentado potencial de uso em estudos ambientais, podendo auxiliar no monitoramento e prevenção de contaminação em diferentes ambientes. Entretanto, sua aplicação em manguezais é escassa, desse modo, mostrando-se como uma alternativa viável para o monitoramento desses ecossistemas vulneráveis a contaminação ambiental. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo na predição de metais pesados em solos de manguezal no estuário do rio Botafogo-PE. Para isso, foram coletadas amostras na camada de 0-5 cm obtendo-se um total de 61 amostras, em que foram feitas as leituras espectrais na faixa do infravermelho próximo (NIR, 1000-2500 nm). Foram aplicados pré-processamentos nos dados para melhorar a precisão dos modelos, e, foi utilizada a regressão de quadrados mínimos parciais (*Partial Least Squares* - PLS) para construção dos modelos de predição dos seguintes atributos: teor de argila, teor de MOS, pH, Eh, concentrações de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn. A performance dos modelos foi avaliada através da raiz do erro quadrático médio (RMSE), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), bias, razão de performance a distância interquartil (RPIQ), coeficiente de correlação de concordância de Lin (CCC), para o conjunto de validação. Os melhores resultados foram obtidos após a aplicação dos seguintes pré-processamentos: *Savitzky-Golay* (SG) e *Multiplicative Scatter Correction* (MSC). Os modelos preditivos que apresentaram melhores desempenhos foram: Cr ($R^2_{adj} = 0,82$; RMSE = 6,78; CCC = 0,85; bias = -0,15; RPIQ = 1,4) quando se utilizou o pré-processamento SG, e Pb ($R^2_{adj} = 0,85$; RMSE = 2,35; CCC = 0,85; bias = -0,3; RPIQ = 1,44) quando aplicado o MSC. As variáveis pH e Eh apresentaram os menores desempenhos para ambos pré-processamentos. Os resultados fornecem evidências de que a espectroscopia no infravermelho próximo pode ser usada de forma eficiente para prever os metais estudados, principalmente Cr e Pb, que apresentaram os melhores resultados, apresentando-se como uma técnica de complementação às análises tradicionais.

Palavras-chave: Metal pesado. Poluição. Quimiometria. Qualidade Ambiental.

Prediction of Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn in polluted mangrove soils in Northeast Brazil by means of near-infrared reflectance spectroscopy

ABSTRACT

Infrared reflectance spectroscopy has shown potential for use in environmental studies. It can assist in monitoring and preventing contamination in different environments. However, its application in mangroves is scarce, thus proving to be a viable alternative for monitoring these ecosystems vulnerable to environmental contamination. In this sense, this study aimed to evaluate the potential of near-infrared spectroscopy in predicting heavy metals in mangrove soils in the estuary of the Botafogo-PE River. For this, composite samples were collected in the 0-5 cm depth, obtaining 61 samples, in which spectral readings were taken in the near-infrared range (NIR, 1000-2500 nm). Pre-processing was applied to the data to improve the accuracy of the models, and *partial least squares* (PLS) regression was used to build the prediction models for the following attributes: clay content, SOM content, pH, Eh, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn concentrations. The performance of the models was evaluated using the root mean square error (RMSE), adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}), bias, Ratio of Performance to InterQuartiledistance (RPIQ), and Lin's correlation coefficient of agreement (CCC) for the validation set. The best results were obtained after applying the following preprocessing: Savitzky-Golay (SG) and Multiplicative Scatter Correction (MSC). The predictive models that presented the best performances were: Cr ($R^2_{adj} = 0.82$; RMSE = 6.78; CCC = 0.85; bias = -0.15; RPIQ = 1.4) when the SG preprocessing was used, and Pb ($R^2_{adj} = 0.85$; RMSE = 2.35; CCC = 0.85; bias = -0.3; RPIQ = 1.44) when the MSC was applied. The variables pH and Eh showed the lowest performances for both preprocessing. The results provide evidence that near infrared spectroscopy can be used efficiently to predict the studied metals, mainly Cr and Pb, which showed the best results, presenting itself as a technique to complement traditional analyses.

Keywords: Heavy metal. Pollution. Chemometry. Environmental Quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização da área de estudo com os pontos de amostragem.....20

Figura 2 - Resultados da validação da predição de argila (A); MOS (B); pH (C); Eh (D); Cr (E); Cu (F); Hg (G); Ni (H); Pb (I); Zn (J) sob o pré-processamento Savitzky-Golay29

Figura 3 - Resultados da validação da predição de argila (A); MOS (B); pH (C); Eh (D); Cr (E); Cu (F); Hg (G); Ni (H); Pb (I); Zn (J) sob o pré-processamento Multiplicative Multiplicative Scatter Correction31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Estatística descritiva dos atributos e metais para todas as amostras de solo24

Tabela 2 – Resumo estatístico dos modelos gerados pela PLS e os seis pré-processamentos utilizados.....26

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Hipóteses	12
1.2 Objetivos.....	12
1.2.1 Objetivo geral	12
1.2.2 Objetivos específicos.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Princípios da espectroscopia no infravermelho	14
2.2 Utilização da espectroscopia no infravermelho próximo na predição de metais pesados e atributos físicos e químicos do solo.....	15
2.3 Contaminação de estuários e manguezais por metais pesados	17
2.4 Atributos físicos e químicos de solos de manguezal interagindo com metais pesados	18
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Local de estudo.....	20
3.2 Obtenção das amostras e análises químicas dos metais e das propriedades físico-químicas do solo	21
3.3 Medições espectrais.....	21
3.4 Modelagem espectral.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1 INTRODUÇÃO

Os métodos analíticos convencionais são amplamente utilizados por serem bem consolidados e aceitos na pesquisa científica, entretanto, são métodos caros e demorados, além de apresentarem riscos aos laboratoristas devido à exposição às substâncias tóxicas. Com isso, as técnicas espectroscópicas, destacando-se a espectroscopia no infravermelho, surgem como uma alternativa viável para obtenção das informações quanti e qualitativas sobre elementos químicos e moléculas de forma rápida, apresentando menor custo e ainda, ambientalmente amigável devido ao não uso de reagentes químicos. Um único espectro permite a caracterização simultânea de várias propriedades do solo, além de envolver uma mínima preparação das amostras através dos processos de secagem, trituração e peneiramento. A leitura das amostras leva apenas alguns minutos para realizar na faixa especificada no equipamento adequado. Ainda, esta técnica pode ser feita tanto in situ quanto ex situ, sendo que a última evita maiores interferências nas amostras devido ao ambiente controlado.

O fluxo de energia eletromagnético sofre interação ao atingir um objeto e nesse contato a radiação pode ser absorvida, refletida ou transmitida. A absorção no infravermelho funciona através da excitação das moléculas para que possam atingir um estado de maior energia. Cada molécula possui ligações que tem sua própria frequência vibracional natural, e estas são absorvidas quando expostas na radiação infravermelha, resultando no aumento do movimento vibracional das ligações da molécula, os tipos mais comuns são os estiramentos e dobramentos. Entretanto, apenas as ligações das moléculas que apresentam momento de dipolo, que varie em função do tempo, possuem a capacidade de absorver energia no infravermelho, acoplando-se ao campo eletromagnético da radiação infravermelho. As vibrações moleculares dão origem a reflectância, consistindo na diferença entre a energia emitida menos a que foi absorvida pela amostra, sendo ela representada pelas assinaturas espectrais, que correspondem ao comportamento da reflectância em cada comprimento de onda. A partir disso, com base na reflectância obtida, pode-se fazer inferências sobre características das propriedades químicas dos compostos de interesse.

Em estudos ambientais, a espectroscopia no infravermelho torna-se estratégica uma vez que facilita o monitoramento das áreas estudadas, possuindo a capacidade de prever a distribuição e variabilidade de diferentes compostos no meio. Entre as problemáticas abordadas nestes estudos, têm-se a contaminação ambiental por metais pesados, considerada relevante, devido a estas substâncias causarem toxicidade aos seres humanos, e, conseqüentemente,

contribuem para a morbidade e até mortalidade destes, como também, podem acarretar danos ao ambiente, uma vez que esses contaminantes são caracterizados pela sua alta persistência, podendo ficar adsorvidos nos solos e sedimentos. Dessa forma, a aplicação desta técnica alternativa para predição de metais pode dar um retorno rápido e eficiente à sociedade sobre a presença destes elementos no ambiente.

As principais entradas de metais pesados no ambiente ocorrem pelas atividades industriais, que impactam, especialmente, ambientes estuarinos uma vez que sua localização próxima às cidades propicia receber toda a carga de efluentes industriais. Além disso, devido aos manguezais estarem em torno dos estuários eles também são impactados por esse tipo de contaminação, sendo os estuários e manguezais ambientes distintos, mas muito relacionados, ou seja, uma vez que o estuário esteja contaminado, os manguezais também podem estar contaminados. Os metais pesados possuem afinidade com os solos e sedimentos de manguezal devido a presença de matéria orgânica e sulfetos nesses compartimentos, assim, estimar os atributos do solo que interagem com os metais torna-se relevante para melhor entender a dinâmica destes no ambiente. Desse modo, tem-se que as abordagens espectroscópicas têm sido bastante utilizadas para estimar diferentes propriedades físicas e químicas do solo, havendo a possibilidade de identificar características espectrais relacionadas a propriedades específicas do solo.

1.1 Hipóteses

A espectroscopia no infravermelho próximo é eficiente na predição de metais pesados em solos de manguezal do rio Botafogo, complementando métodos analíticos convencionais através da geração de modelos que representem a amplitude dos teores destes contaminantes em ambiente redutor. Além disso, a considerável amplitude nos teores de matéria orgânica em solos de manguezal do rio Botafogo (24 a 314 g kg⁻¹) influencia positivamente na predição de metais pesados.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo na predição de metais pesados (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) em solos de manguezal no estuário do rio Botafogo-PE.

1.2.2 Objetivos específicos

Identificar os pré-processamentos espectrais mais adequados para construção dos modelos preditivos de metais pesados em solos de manguezal do rio Botafogo;

Identificar o melhor modelo de predição de metais pesados em solos de manguezal do estuário do rio Botafogo-PE;

Avaliar a influência do pH, Eh, granulometria e matéria orgânica na predição de metais pesados em solos de manguezal do estuário do rio Botafogo-PE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Princípios da espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho consiste na interação entre matéria e radiação eletromagnética em que os dados obtidos são representados por um espectro. Quando extraídas as informações podem destacar o material em questão de forma quantitativa e qualitativa (KOPACKOVA et al., 2017). Os espectros obtidos a partir da espectroscopia no infravermelho têm sido amplamente utilizados em diferentes áreas da ciência, apontando-se como uma técnica promissora para caracterização dos compostos de interesse (HORTA et al., 2015).

As faixas de infravermelho permitem a aquisição rápida de informações, devido as características espectrais estarem correlacionadas com os cromóforos diretos e indiretos em todas as regiões, consistindo em fenômenos químicos ou físicos que interagem com a radiação eletromagnética conferindo a cor de um composto (KOPACKOVA et al., 2017). Essas informações são representadas graficamente a partir da reflectância da estrutura molecular dos compostos, dessa forma gerando as assinaturas espectrais ao longo dos diferentes comprimentos de onda no espectro eletromagnético (HORTA et al., 2015).

Em razão da aplicação e instrumentação as faixas de comprimento de onda no infravermelho subdividem-se em: infravermelho próximo (NIR - *Near Infrared*, 750–2500 nm), infravermelho médio (MIR - *Mid Infrared*, 2500–25.000 nm) e infravermelho de ondas longas (LWIR - *Long-Wavelength Infrared*, 25000 nm – 1 mm), estando as faixas do infravermelho relacionadas aos estados vibracionais de moléculas. A interação com a radiação acontece de diferentes maneiras como: transmitância, reflectância difusa, transmitância difusa, transreflectância, entre outros, sendo elas arranjos geométricos da radiação emitida pelo instrumento, da amostra e do sistema de detecção utilizado para obtenção da informação da amostra (LIMA et al., 2009; PASQUINI, 2018).

Na espectroscopia de infravermelho a leitura espectral tem origem das medidas de reflectância de uma amostra, podendo ser refletida por reflexão especular ou difusa, em que a primeira ocorre em uma única direção, refletindo diretamente fora da superfície da amostra, já a segunda ocorre em todas as direções. Isso ocorre em razão das múltiplas reflexões e refrações pelas partículas amostrais (ARMENTA; GUARDIA, 2014). Há processos de absorbância e espalhamento envolvidos, havendo predomínio do espalhamento quando os materiais da superfície refletora são fracamente absorventes (VERA, 2019).

Embora as faixas no infravermelho próximo e médio sejam relacionadas, elas apresentam informações diferentes, e isso se dá pelas suas especificidades, tendo em vista que

as bandas de absorção no MIR são resultantes de vibrações fundamentais, exibindo melhor especificidade e reprodutibilidade, enquanto as do NIR são amplas e sobrepostas, resultando da combinação de bandas e sobretons. Embora o NIR seja menos específico ele apresenta vantagens práticas como a menor preparação das amostras, diferentemente do MIR que exige maior preparação em razão da otimização da interação amostra/luz (BELLON-MAUREL; MCBRATNEY, 2011; SANTANA; SOUZA; POPPI, 2018; VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Além disso, o NIR contém informações importantes sobre materiais orgânicos e inorgânicos no solo, sendo os espectros na faixa do NIR resultado da interação da energia irradiada e das ligações presentes em moléculas de componentes do solo (ARMENTA; GUARDIA, 2014).

2.2 Utilização da espectroscopia no infravermelho próximo na predição de metais pesados e atributos físicos e químicos do solo

O solo constitui-se como um sistema heterogêneo apresentando processos e mecanismos complexos. As análises de solo convencionais, diversas vezes, não levam em consideração a complexidade das interações entre os diferentes componentes, com isso esforços têm sido feitos para melhorar a compreensão do sistema como um todo, para que assim faça-se o uso mais eficiente desse recurso. É talvez por esse motivo que nas últimas décadas a espectroscopia de solo, principalmente na faixa do infravermelho, está se tornando uma técnica promissora para aprimorar os métodos químicos tradicionais de análise de solo, sendo ela não destrutiva, mantendo a integridade das amostras de solo (BARRA et al., 2021; VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

Na ciência do solo, métodos espectroscópicos têm sido difundidos (DEMATTE et al., 2019), em que vários estudos afirmaram que o método é rápido e reproduzível, sendo ele aplicado em análises de solo, para prever as propriedades do solo (DOTTO et al., 2017) como matéria orgânica (BIYADA et al., 2020), carbono orgânico (KÜHNEL; BOGNER, 2017), teores de argila, óxidos de ferro, fosfato adsorvido (CAMARGO et al., 2015), textura do solo (FERRARESI et al., 2012), assim como, contaminantes orgânicos e inorgânicos (DOUGLAS et al., 2018; SUN et al., 2017).

Apesar da técnica apresentar grande potencial, a relação entre dados espectrais e propriedades específicas do solo através de modelos matemáticos torna-se um empecilho, pois não é fácil de executar, além dos fatores que influenciam nos espectros de solo, pois, devido ao solo ser uma matriz complexa, seus atributos interagem entre si e podem mascarar correlações entre assinaturas de reflectância espectral específicas e uma propriedade do solo (ARMENTA;

GUARDIA, 2014; VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Assim, com o intuito de remover interferências nos espectros, os pré-processamentos nos dados espectrais são utilizados para remoção de ruído, acentuar características e detectar padrões, incluindo suavização, derivadas, correção de dispersão, entre outros (DOTTO et al., 2017), aprimorando as informações espectrais, o que melhora o desempenho de modelos de estimativa (GHOLIZADEH et al., 2017).

Além disso, modelos de regressão têm sido utilizados, principalmente, regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares* - PLS) que auxiliam na compressão dos dados em virtude da sua alta dimensionalidade e colinearidade (CAMARGO et al., 2018). O uso da espectroscopia de infravermelho próximo na predição de metais pesados em solos tem sido evidenciado, obtendo-se as concentrações de metais de forma rápida e confiável. Como a contaminação de solos por metais pesados tornou-se um sério problema ambiental em todo o mundo, esse método acelera e torna mais eficiente o monitoramento e remediação dos solos. Entretanto, para detecção de constituintes e elementos no solo através da espectroscopia no infravermelho estes precisam estar presentes em quantidades maiores que o limite de detecção e formar ligações vibracionais ou estarem correlacionados com os constituintes que interagem com a radiação infravermelha. Sendo os espectros NIR resultantes da interação entre a energia irradiada e as ligações presentes em moléculas de componentes do solo (CHENG et al., 2019; HORTA et al., 2015; WU et al., 2007).

Liu et al. (2018) investigando a concentração de metais pesados no solo a partir da espectroscopia visível e infravermelho, obtiveram um modelo de estimativa de nove elementos: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg e Pb pelo método de regressão PLS. Cheng et al. (2019) também testaram a viabilidade do uso de assinaturas espectrais para estimar as concentrações de metais no solo (Cd, Pb, As, Cr, Cu e Zn) usando o PLS para calibrar o modelo. Entretanto, obtiveram estimativa aceitáveis apenas para as concentrações de Cr, As e Cd, sendo as acurácias de estimativa insatisfatórias para concentrações de Pb, Cu e Zn. De modo geral, a espectroscopia de reflectância combinada com o modelo PLS é um método alternativo para o monitoramento rápido de contaminação de solos por metais pesados.

Além disso, esta técnica tem contribuído na estimativa de propriedades químicas e físicas do solo, de modo que Wang et al. (2020) avaliando o conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS), obtiveram bons modelos de predição. O uso do PLS foi combinado com vários métodos de pré-processamento de espectro de reflectância como variável normal padrão (SVN) e derivadas de *Savitzky Golay*. Ainda, a técnica demonstrou potencial na faixa de infravermelho

médio (MIR) para complementar a análise padrão de tamanho de partículas do solo, facilitando a análise quando há muitas amostras de solo (COBLINSKI et al., 2020).

2.3 Contaminação de estuários e manguezais por metais pesados

Quase metade da população mundial vive a 150 km da costa (TESTA et al., 2016) tornando-se um agravante pois, principalmente, em países em desenvolvimento, o aumento da população e a ocupação costeira acompanham as atividades industriais, caracterizando um desafio para qualquer desenvolvimento sustentável e gestão ambiental (MUNIZ et al., 2019). Nas áreas costeiras encontram-se os estuários que representam a zona de transição entre o sistema fluvial e ambiente oceânico (CHANG, et al., 2020), sendo essas áreas influenciadas pelos sistemas socioeconômicos, que tendem a impactar negativamente as funções ecológicas dos estuários (TESTA et al., 2016) havendo desequilíbrios no ambiente.

Os estuários são ecossistemas constantemente influenciados pela circulação de materiais derivados de fontes como a área de captação de rios, mar e atmosfera, e entre os diferentes tipos de materiais que os ambientes estuarinos recebem, as grandes quantidades de metais pesados nocivos surgem como um grande agravante, oriundos de modo mais acentuado por efluentes industriais (NETHAJI et al., 2017). A mistura da água do rio com a água do mar afeta as características físico-químicas das águas estuarinas, resultando na formação de uma frente de turbidez, favorecendo o processo de deposição de material particulado e seus contaminantes associados (MUNIZ et al., 2019), como os metais pesados. Metais como Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn têm despertado o interesse em estudos ambientais devido à sua persistência e/ou toxicidade através da cadeia alimentar, prejudicando organismos marinhos (BING et al., 2016; JIA et al., 2018; MUNIZ et al., 2019). Esses elementos possuem fontes múltiplas, além de propriedades não biodegradáveis e comportamentos acumulativos (ZHAO et al., 2016) causando problemas ambientais.

Às margens dos estuários encontram-se os manguezais consistindo em um ecossistema fortemente influenciado pelos processos que ocorrem ao longo do gradiente fluvio-marinho, ou seja, qualquer alteração em ambientes estuarinos vai influenciar diretamente esse ecossistema. Um exemplo disso encontra-se na costa pernambucana, no ambiente estuarino e de manguezais no entorno do rio Botafogo-PE, em que foram identificados níveis elevados de contaminação devido, principalmente, aos elevados teores de mercúrio (Hg) oriundos de uma indústria de soda-cloro, que afeta diretamente o equilíbrio do ecossistema (ARAÚJO et al., 2019). Os manguezais podem fornecer informações sobre a presença de metais pesados uma vez que possuem a capacidade de retê-los (GADKAR; NAYAK; NASNODKAR, 2019) atuando como

sumidouros de contaminantes, podendo sequestrar ou particionar metais em seu substrato NORONHA-D'MELO; NAYAK, 2016). Entretanto, a depender dos ciclos de umedecimento e secagem promovidos pelas variações ambientais, os manguezais podem deixar de serem sumidouros para ser fonte de contaminantes havendo a liberação destes no ambiente (NATH; BIRCH.; CHAUDHURI, 2013). Além disso, componentes sazonais, marinhos, ribeirinhos e terrestres também influenciam na ocorrência dos metais nesses ecossistemas. Os níveis de metais mudam em função das condições específicas da região, havendo distinção no status de poluição nas diferentes áreas do manguezal. Fatores como pH, salinidade, granulometria, potencial redox, controlam a distribuição de metais nesses ecossistemas. Além disso, esses fatores também influenciam na qualidade e textura do solo de manguezal. Com base nos diferentes fatores que podem interferir no equilíbrio desses ecossistemas vulneráveis à contaminação ambiental, ressalta-se a importância de protegê-los (KULKARNI; DEOBAGKAR; ZINJARDE, 2018).

2.4 Atributos físicos e químicos de solos de manguezal interagindo com metais pesados

Os solos e sedimentos em manguezais encontram-se como importantes compartimentos para a avaliação dos níveis de contaminantes, visto que, estes podem fornecer informações fundamentais sobre o estado químico e os riscos ecológicos relacionados (MBUSNUM, 2020; ZHU; ZHANG; ZAGAR, 2018). Eles desempenham papel importante na retenção de metais devido à presença de fases minerais e orgânicas que interagem com os elementos a partir de afinidades geoquímicas (NATESAN; KUMAR; DEEPTHI, 2014). Alguns parâmetros químicos e físicos do solo têm sido utilizados para discussão sobre o comportamento geoquímico de metais pesados em ambientes alagados, como: pH, potencial redox (Eh), granulometria e matéria orgânica do solo (MOS) (BORDON et al., 2011; BURUAEM et al., 2012; ZAHRA et al., 2014).

A MOS é um dos principais fatores atuantes na mobilidade e biodisponibilidade de metais em manguezais, agindo como imobilizador e regulador destes, entretanto, a depender da composição do material orgânico, pode aumentar ou reduzir a disponibilidade de metais no meio (BAYEN, 2012). As propriedades geoquímicas da MOS influenciam na química dos metais, podendo haver a interação destes através de processos de adsorção e/ou complexação e quelação (CHAKRABORTY et al., 2015; JIANG et al., 2014).

O acúmulo de MOS em manguezais é favorecido pela condição de alagamento, reduzindo a eficiência dos processos de oxidação. Esse acúmulo de MOS tem grande importância no destino dos metais em manguezais, um exemplo disso foi relatado por Araújo

et al. (2019) em que sugeriu-se que a estabilidade dos estoques de Hg nos solos dos manguezais foi favorecida pelo alto nível de MOS no solo. Apesar disso, as interferências antrópicas convertendo as áreas para cultivo de camarão ou drenagem do solo para uso agrícola, alteram o equilíbrio do meio, ao invés de reter o Hg, passa a liberá-lo.

Além da MOS a granulometria pode influenciar fortemente na disponibilidade de metais, tendo em vista a capacidade de retenção de metais nos colóides do solo (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001). A interação entre metais e partículas do solo é favorecida por reações de adsorção em razão da grande área de superfície específica das partículas finas, como silte e argila. Em manguezais que apresentam baixa energia hidrodinâmica há maiores quantidades de argila e metais pesados, assim contribuindo para maior adsorção de metais no solo (ARAÚJO, et al., 2013; REITERMAJER; CELINO; QUEIROZ, 2011).

Além disso, as condições de alagamento causam reações relacionadas à queda do potencial redox (Eh) para valores negativos e aumento do pH com valores próximos a neutralidade refletindo na geoquímica de metais pesados neste ambiente (FERREIRA, 2007). Os valores de pH desses solos tendem a ser neutros. Um dos fatores que contribuem para esses valores de pH é a água do mar, e isso ocorre pela presença dos sais dissolvidos na água que conferem grande capacidade de tamponamento, aumentando assim a resistência à acidificação, desse modo, favorecendo a precipitação de metais e adsorção destes aos colóides do solo, diminuindo a sua mobilidade e disponibilidade (DU LAING et al., 2009; HSUE; CHEN, 2000).

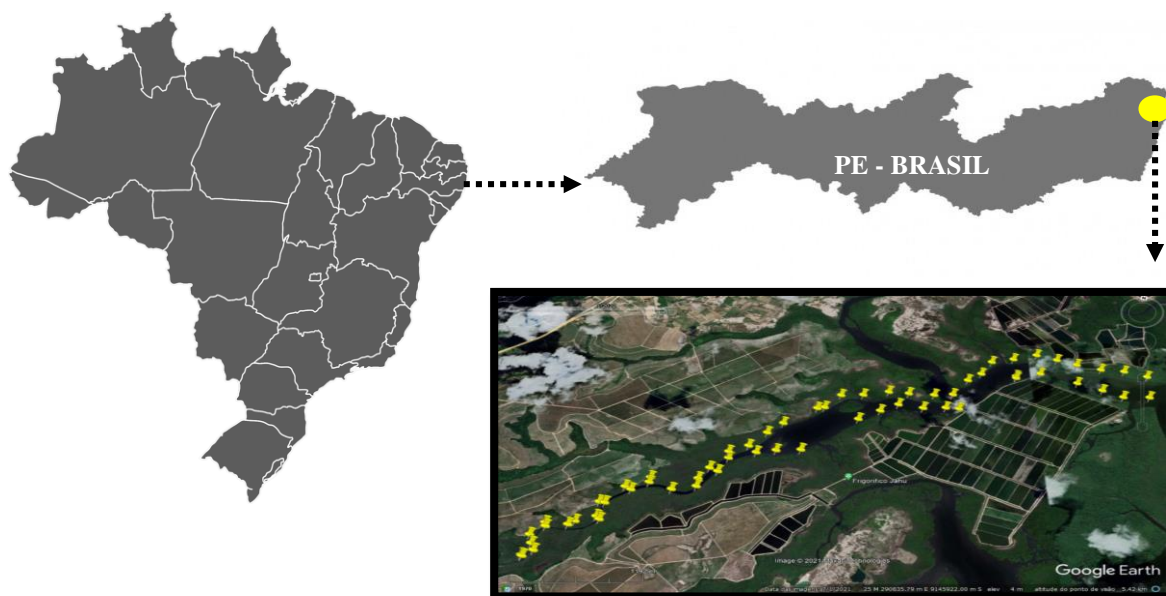
Ademais, os solos de manguezais são comumente reduzidos, com Eh variando de -100 a - 400mV, embora também apresentem em seu perfil, horizontes por vezes oxidados ou reduzidos, a depender da variação da maré, clima, organismos e vegetação. O Eh também influencia na solubilidade e mobilidade de metais, quanto mais baixo for o Eh, maior será a concentração de substâncias reduzidas estando ligadas à óxidos de Fe e Mn (HSUE; CHEN, 2000; MA et al., 2016; SILVA, 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de estudo

A área de estudo está localizada no estuário do rio Botafogo, zona costeira norte de Pernambuco, Brasil ($34^{\circ}50' - 34^{\circ}54' W / 7^{\circ}42' - 7^{\circ}44' S$). O rio Botafogo destaca-se como o maior rio que deságua no Canal de Santa Cruz, com uma extensão de aproximadamente 50 km, formado pela junção de diversos rios, destacando-se o Catucá, Itapirema e Arataca (OTSUKA et al., 2014). Este rio é de grande importância para a cidade do Recife-PE servindo como abastecimento para a população, pesca tradicional e coleta de moluscos, encontrando-se como o maior afluente da bacia do Botafogo-Arataca (ARAÚJO et al., 2019), sendo que as áreas em seu entorno são ocupadas por pequenas comunidades locais, indústrias, cultivos de cana-de-açúcar, policultura, aquicultura e silvicultura, consistindo em fontes de contaminantes no ambiente estuarino (CPRH, 2010). Ademais, o rio Botafogo apresentou a maior concentração de Hg relatada para solos de manguezal no Brasil, e isto ocorre em razão do descarte incorreto de uma planta de cloro e álcalis próxima ao estuário ao longo de 24 anos (ARAÚJO et al., 2019). Segundo a classificação de Köppen e Geiger, o clima da região é o tropical úmido do tipo As, com temperaturas entre 25 e 30°C e precipitação entre 1.300 e 2.200 mm ao ano (INPE, 2017). A geologia regional é representada por rochas do embasamento cristalino e recobrimentos de arenitos de granulometria média a fina (CPRH, 2003).

Figura 1- Localização da área de estudo com os pontos de amostragem



Fonte: Google Earth

3.2 Obtenção das amostras e análises químicas dos metais e das propriedades físico-químicas do solo

Tendo em vista o cenário de pandemia e a impossibilidade de coleta das amostras, utilizamos as amostras cedidas gentilmente pela Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi e Dra. Paula Renata Muniz Araújo.

Para verificar a distribuição de metais pesados (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em solos de manguezal do rio Botafogo foram feitas coletas de 61 amostras nas profundidades de 0-5 cm, distribuídas em diferentes pontos às margens do rio. Cada amostra composta foi formada por 6 amostras simples e coletada com o auxílio de tubos de PVC com 50 mm de diâmetro. As amostras foram transportadas caixa térmica com gelo para evitar alterações químicas (ARAÚJO, 2018).

A digestão total das amostras de solo foi realizada por meio de ataque triácido: ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) na proporção de 1:2:1 em sistema aberto com chapa aquecedora a 250°C. Em seguida foi realizada dissolução dos resíduos com 5 mL de ácido clorídrico concentrado. O controle de qualidade da análise foi realizado pelo uso de amostras em branco e de sedimento estuarino certificado (NIST - New York/New Jersey Waterway Sediment) (ARAÚJO, 2018).

Cromo, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. O Hg foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) com geração de vapor frio (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) utilizando o sistema de injeção de fluxo de Hg com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) e o borohidreto de sódio a 0,2% como agente redutor (ARAÚJO, 2018).

A distribuição do diâmetro das partículas foi obtida pelo método do densímetro utilizando hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio como dispersante (CAMARGO et al., 2009). Já para a quantificação da matéria orgânica do solo (MOS) utilizou-se o método da termogravimetria (DAVIES, 1974). O potencial redox (Eh) e pH foram obtidos através de um equipamento de potencial de oxidação-redução (ORP), sendo essas medidas feitas em campo. Para correção das leituras de Eh utilizou-se da adição do potencial + 244 mV referente a eletrodo de referência de calomelano (ARAÚJO, 2018).

3.3 Medições espectrais

Foi realizada a varredura (leitura) nas 61 amostras peneiradas a 2 mm. As amostras foram adicionadas a placas de Petri com 6 cm de diâmetro e altura de 1 cm. O solo já posicionado na placa de Petri foi encaminhado para secagem em estufa por 48h a 50 °C (TERRA et al., 2015). As medições na faixa do comprimento do NIR foram realizadas no FT-IR/ NIR Spectrometer (Frontier/PerkinElmer) com transformada de Fourier, onde foi acoplado o acessório de reflectância difusa (NIRA – *Near Infrared Reflectance Accessory*). A finalidade da transformada de Fourier é a retirada de ruídos de alta frequência. Os espectros foram adquiridos na faixa de 1000 – 2500 nm, resolução 2 nm e 32 varreduras (acumulações) por amostra de solo e intervalo de amostragem de 0,5 nm. Seguindo a metodologia de Terra et al. (2015) foram obtidas quatro medidas espectrais para a mesma amostra, girando a placa de Petri a cada 90° com o objetivo de obter melhor representatividade da superfície examinada. O Spectralon branco com 100% de refletância (LabSphere, North Sutton, NH, EUA: L124-1634) foi utilizado para calibrar o espectrômetro a cada 10 amostras de solo analisadas.

3.4 Modelagem espectral

O conjunto de dados foi composto de 61 observações na faixa espectral de 1000 - 2500 nm com uma janela de 0,5 nm. O conjunto de dados espectrais foi reamostrado para janela de 1 nm utilizando a função *resample* do pacote do R 'prospectr' (STEVENS; RAMIREZ-LOPEZ, 2020).

A amostragem de hipercubo latino condicionada (cLHS - *conditioned Latin Hypercube Sampling*) foi utilizada para dividir o conjunto de dados em 80% para calibração do modelo (97 observações) e 20% para validação (25 observações). O cLHS permite cobrir a variabilidade ótima das variáveis ambientais (MINASNY; MCBRATNEY, 2006), que nesse caso são as faixas espectrais. O pacote do R 'clhs' foi utilizado para realizar o cLHS.

Em seguida, os conjuntos de calibração e validação foram pré-processados utilizando o mesmo pacote do R que foi utilizado para a reamostragem dos dados. A primeira derivada de *Savitzky-Golay* utilizando polinômio de primeira ordem e janela de 9 nm – SG (SAVITZKY; GOLAY, 1964), *Standard Normal Variate* – SNV (BARNES, DHANOA; LISTER, 1989), polinômio de segunda ordem *Detrend normalization* – DET (BARNES, DHANOA; LISTER, 1989), *Continuum Removal* – CR (CLARK; ROUSH, 1984) e *Multiplicative Scatter Correction* – MSC (DHANOA et al., 1994) foram os pré-processamentos utilizados nesse estudo. A regressão de quadrados mínimos parciais (*Partial Least Squares* - PLS) foi utilizada para construção dos modelos de predição dos seguintes atributos: teor de argila, teor de MOS, pH, Eh, concentrações de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn. A PLS foi realizada por meio do pacote 'caret'

do R (KUHN, 2008), utilizando o conjunto de calibração (10-fold cross validation by grid search).

A performance dos modelos foi avaliada através da raiz do erro quadrático médio (RMSE), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), bias, razão de performance a distância interquartil (RPIQ), coeficiente de correlação de concordância de Lin (CCC), para o conjunto de validação. A RMSE mede a precisão geral da predição do modelo, quanto mais próximo de 0, melhor a predição. O R^2_{adj} variam de 0 a 1, quanto mais próximo de 1 melhor o desempenho do modelo. (COBLINSKI et al., 2020). O bias é avaliado através da estimativa do erro das previsões (BELLON-MAUREL et al., 2010). O RPIQ foi utilizado para avaliar a qualidade dos modelos, baseando-se na distância interquartil para explicar a disseminação dos dados, conferindo maior acurácia das predições. Quanto maior o RPIQ melhor é o modelo (COBLINSKI et al., 2020). Considerando-se como modelos excelentes ($RPIQ > 2,5$), modelos muito bons ($2,5 > RPIQ > 2,0$), bom modelo ($2,0 > RPIQ > 1,7$), regular ($RPIQ 1,7 > RPIQ > 1,4$) e modelo muito ruim ($RPIQ < 1,4$) (DOTTO et al., 2018). O CCC é um coeficiente de concordância proposto por Lin (1989) e verifica se as variáveis independentes de um modelo estão correlacionadas e concordantes entre si, ou seja, avaliando a acurácia e precisão do modelo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para construção dos modelos de calibração PLS utilizou-se dos resultados das análises de referência. O desvio padrão (DP) variou de 0,43 a 189,95 entre as variáveis estudadas. O menor valor de coeficiente de variação (CV) foi encontrado para pH (6,03) e o maior para Hg (72,04) constatando que os valores de pH são similares na área de estudo, enquanto que o Hg possui alta variação indicando mudanças na distribuição das concentrações deste elemento neste local. Para os atributos do solo têm-se valores mínimos para pH e Eh (6,34 e 1,0 mV, respectivamente) e valores máximos para argila e MOS (813 g kg⁻¹ e 314,8 g kg⁻¹, respectivamente). Obteve-se para os metais os valores mínimos para Hg e Ni (0,13 mg kg⁻¹ e 1,47 mg kg⁻¹, respectivamente), já os valores máximos foram para Cr e Zn (71,58 mg kg⁻¹ e 67,07 mg kg⁻¹, respectivamente). A variedade nas concentrações dos atributos e metais influencia diretamente na representatividade e estabilidade dos modelos preditivos (DEBAENE et al., 2014).

Tabela 1– Estatística descritiva dos atributos e metais para todas as amostras de solo

Parâmetros	pH	mV		---- g kg ⁻¹ ----		-----mg kg ⁻¹ -----				
		Eh	Argila	MOS	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Mínimo	6,34	1	25	24	6,56	1,82	0,13	1,47	3,96	8,33
Máximo	8,06	337	813	314,80	71,58	26,75	14,30	18,07	29,80	67,07
Média	7,06	139	548	228,52	56,34	16,16	4,02	13,20	21,46	42,00
DP ^a	0,43	60,44	189,95	58,65	13,80	5,83	2,90	3,20	4,94	12,15
CV ^b	6,03	43,47	34,68	25,66	24,50	36,08	72,04	24,25	23,03	28,93

^aDesvio Padrão; ^bCoeficiente de Variação; MOS: matéria orgânica do solo; Eh: potencial redox.

As estatísticas do desempenho dos modelos preditivos através dos índices de precisão: coeficiente de determinação ajustado (R² adj) e raiz do erro quadrático médio (RMSE), é apresentada na Tabela 2, para os dados de calibração e validação. Na calibração, os modelos gerados correlacionam valores espectrais com valores obtidos pelos métodos padrões e estes modelos de calibração precisam ser validados com amostras externas. Na etapa de calibração o R²adj apresentou valores elevados para a maioria das variáveis (0,70-0,80). Quanto mais próximo de 1, que seria o valor ideal, significa que grande parte da variância da variável resposta foi explicada pelo modelo (COBLINSKI et al., 2020). As variáveis Hg, Ni, Pb, MOS mantiveram valores entre 0,60 – 0,70, a depender do pré-processamento aplicado. Foi

perceptível que houve uma melhoria do R^2_{adj} na validação com a aplicação de SG e MSC, consistindo em técnicas de pré-processamento espectrais comumente utilizadas para, a primeira, remover mudanças de linha de base e realçar feições de interesse, a segunda, eliminar efeitos de espalhamento da radiação, frequentemente relatadas para amostras sólidas (XIAO; HE, 2019). No geral, os valores de R^2_{adj} tenderam a aumentar na validação, embora para pH (0,50 – SG) e Eh (0,52 – DET), os maiores valores foram visualizados na calibração, embora sejam considerados modelos de baixo desempenho.

O pré-processamento dados brutos (DB) considerado testemunha, para efeito de comparação entre as demais técnicas, apresentou $R^2_{adj} > 60$ para a maioria das variáveis. Apenas o pH e Eh obtiveram resultados inferiores, já com relação ao RMSE as variáveis que apresentaram altos valores foram argila, MOS e Eh. Os valores de RMSE devem ser os menores possíveis para garantir que o modelo esteja adequado, assim, os metais Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn apresentaram os melhores resultados, em contrapartida, os atributos do solo apresentaram valores altos de RMSE, configurando-se como modelos de menor precisão. Embora o pH tenha apresentado baixo RMSE, os valores de R^2_{adj} também foram baixos, configurando-se como um modelo de baixa precisão (Tabela 2).

Tabela 2 – Resumo estatístico dos modelos gerados pela PLS e os seis pré-processamentos utilizados

Pré-processamentos	Calibração		Validação	
	R ² adj	RMSE	R ² adj	RMSE
Argila				
DB	0,85	96,50	0,82	107,24
CR	0,65	141,73	0,4	146,59
DET	0,62	139,53	0,15	187,5
MSC	0,81	85,25	0,77	98,49
SG	0,75	122,5	0,81	99,04
SNV	0,62	132,6	0,45	141,68
MOS				
DB	0,73	31,61	0,63	43,9
CR	0,46	41,73	0,36	58,1
DET	0,26	48,41	0,15	67,27
MSC	0,60	29,94	0,73	38,41
SG	0,75	31,36	0,70	39,57
SNV	0,58	37,16	0,36	57,42
pH				
DB	0,26	0,39	-0,07	0,48
CR	0,35	0,36	0,03	0,45
DET	0,25	0,38	-0,07	0,48
MSC	0,38	0,38	-0,06	0,47
SG	0,50	0,35	-0,04	0,47
SNV	0,27	0,37	-0,06	0,50
Eh				
DB	0,21	54,83	0,08	70,88
CR	0,24	55,24	-0,05	73,26
DET	0,52	48,15	-0,06	74,24
MSC	0,40	52,41	-0,02	86,2
SG	0,24	55,33	0,10	65,23
SNV	0,36	54,17	0,08	65,86
Cr				
DB	0,72	6,22	0,82	6,78
CR	0,60	9,17	0,56	10,72
DET	0,50	10,29	0,25	13,92
MSC	0,70	6,63	0,78	7,64
SG	0,75	7,15	0,82	6,78
SNV	0,54	8,24	0,51	11,24
Cu				
DB	0,76	3,50	0,76	3,37
CR	0,70	3,33	0,59	4,20
DET	0,62	3,68	0,47	4,74
MSC	0,72	3,08	0,81	3,05
SG	0,78	30,21	0,83	2,65
SNV	0,71	3,07	0,75	3,35
Hg				
DB	0,66	1,63	0,38	2,72
CR	0,68	1,69	0,55	2,5

DET	0,60	1,77	0,44	2,65
MSC	0,68	1,59	0,59	2,38
SG	0,77	1,66	0,58	2,36
SNV	0,66	1,82	0,35	2,82
Ni				
DB	0,64	1,80	0,75	2,01
CR	0,47	2,11	0,51	2,89
DET	0,51	2,25	0,14	3,67
MSC	0,71	1,72	0,75	2,10
SG	0,66	1,85	0,78	1,88
SNV	0,63	1,98	0,55	2,71
Pb				
DB	0,77	2,28	0,82	2,52
CR	0,55	3,48	0,45	4,24
DET	0,41	3,74	0,17	5,28
MSC	0,73	2,50	0,85	2,35
SG	0,67	2,58	0,80	2,60
SNV	0,73	3,22	0,33	4,67
Zn				
DB	0,61	7,37	0,85	5,35
CR	0,59	8,16	0,70	7,80
DET	0,52	8,53	0,38	10,58
MSC	0,53	7,21	0,80	6,59
SG	0,62	6,87	0,88	4,77
SNV	0,57	7,43	0,61	8,66

DB:dados brutos; CR: Continuum Removal; DET: Detrend normalization; MSC: Multiplicative Scatter Correction; SG: Savitzky-Golay; SNV: Standard Normal Variate.

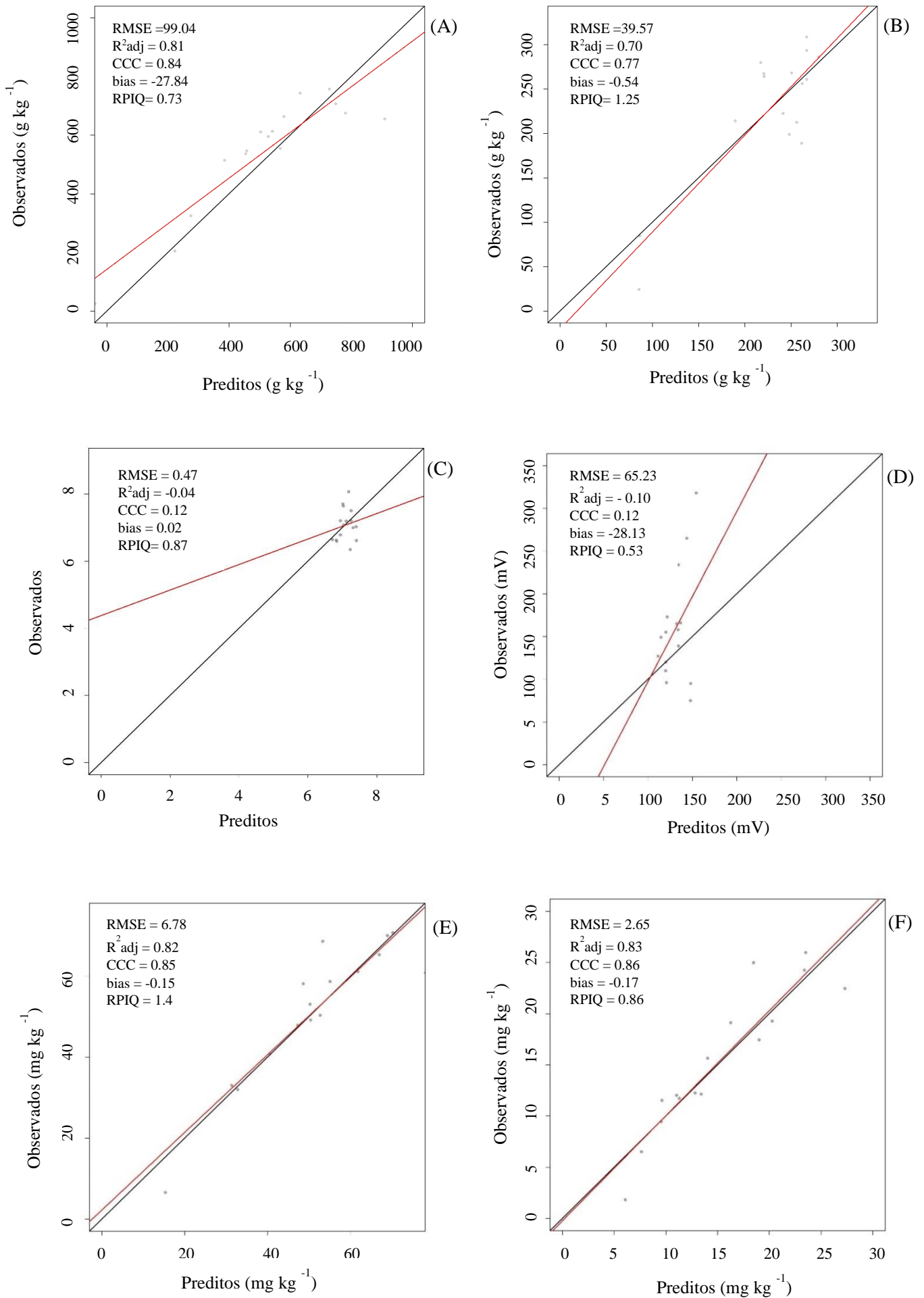
Na validação dos modelos utilizando o pré-processamento *Savitzky-Golay*, a melhor predição foi observada para Cr ($R^2_{adj} = 0,82$; RMSE = 6,78; CCC = 0,85; bias = -0,15; RPIQ = 1,4). Resultados semelhantes foram encontrados para Cu, Pb e Zn. Já o pior desempenho do modelo foi observado para o pH ($R^2_{adj} = -0,04$; RMSE = 0,47; CCC = 0,12; bias = 0,02; RPIQ = 0,87), havendo a mesma tendência para Eh (Figura 2). Com relação ao pré-processamento *Multiplicative Scatter Correction*, a predição de Cr manteve-se adequada, entretanto, o Pb que apresentou o melhor desempenho ($R^2_{adj} = 0,85$; RMSE = 2,35; CCC = 0,85; bias = -0,3; RPIQ = 1,44). As variáveis pH e Eh mantiveram o desempenho baixo para este pré-processamento (pH: $R^2_{adj} = -0,06$; RMSE = 0,47; CCC = 0,06; bias = -0,01; RPIQ = 0,87 / Eh: $R^2_{adj} = -0,02$; RMSE = 86,2; CCC = -0,14; bias = -36,99; RPIQ = 0,4) (Figura 3). Geralmente, um modelo preditivo que tenha um bom desempenho deve ter altos valores de R^2_{adj} , CCC e RPIQ assim como baixos valores de RMSE e bias. Embora o R^2 e RMSE sejam os parâmetros mais comuns encontrados na literatura para avaliar a qualidade de previsão dos modelos, a utilização de outros parâmetros garantem melhor confiabilidade do modelo. O R^2 mede o ajuste dos dados em relação a uma linha reta, entretanto, saber o quão bem os dados se ajustam a linha 45°,

quando traçados os valores previstos e os valores observados, é interessante para explicar melhor o modelo. Assim, o uso do CCC é oportuno, pois é capaz de realizar essa avaliação. Ainda, o R^2 depende da variância da concentração dos compostos estudados, desse modo, altas concentrações de metais pesados podem gerar modelos com R^2 alto, entretanto, a interpretação dos resultados deve ser feita com cautela, pois o R^2 não é sensível às diferenças aditivas e proporcionais, avaliando apenas a relação linear entre as variáveis (HORTA et al., 2015; PASQUINI, 2018).

Tanto SG quanto MSC são os pré-processamentos que apresentaram melhores resultados nos modelos PLS na espectroscopia no infravermelho. A SG reduz ruídos no espectro e aumenta a qualidade dos dados espectrais. Entretanto, existe uma limitação em relação a suavização, que pode gerar perda de informações espectrais, aumentando o erro do modelo, enquanto o MSC minimiza o espalhamento associado aos tamanhos das partículas que podem alterar os espectros (PASQUINI, 2018; SHI et al., 2014). Han et al. (2021) prevendo as concentrações de metais pesados em solos de pastagens próximo a áreas de mineração, utilizaram os pré-processamentos SG, MSC e SNV no conjunto de dados de validação para predição de metais e obtiveram valores de R^2 do modelo PLS baseado em Vis-NIR (espectroscopia de infravermelho visível/próximo) superior a 0,99 e o valor RMSE foi de 0,07–0,34, sugerindo que a aplicação desses métodos de pré-processamento garantem maior estabilidade e precisão do modelo. Da mesma forma, Liu (2018) também aplicou esses pré-processamentos no conjunto de dados de validação para predição de metais, em áreas agrícolas, onde a predição foi melhor para o Hg ($R^2 = 0,95$ e $RMSE = 0,19$), seguindo por ordem de classificação de desempenho de predição os demais metais: Zn, Cu, Ni, Cr, Pb. Dessa maneira, a aplicação desses métodos nos dados garantem maior estabilidade e precisão do modelo.

Diferentemente do que foi encontrado por Liu (2018), para solos bem drenados, neste trabalho, os modelos de predição para Hg foram menos satisfatórios: $R^2_{adj} = 0,58$; $RMSE = 2,36$ (SG) e $R^2_{adj} = 0,59$; $RMSE = 2,38$ (MSC). Isso reflete a concentração do elemento na área que é menor, variando de 0,13 – 14,3 $mg\ kg^{-1}$, em comparação com 6,50 – 23,90 $mg\ kg^{-1}$, embora sejam considerados valores altos para esse tipo de ambiente, apresentando-se, inclusive, como as maiores concentrações de Hg relatada para solos de mangue no Brasil (ARAÚJO et al., 2019). Esses resultados corroboram os encontrados por Kleinebecker et al. (2013) onde constataram que, embora a técnica tenha se mostrado promissora como ferramenta analítica para compreensão das variações espaciais e temporais nas características dos sedimentos, em baixas concentrações de metais em sedimentos aquáticos há uma limitação na sua predição.

Figura 2 - Resultados da validação da predição de argila (A); MOS (B); pH (C); Eh (D); Cr (E); Cu (F); Hg (G); Ni (H); Pb (I); Zn (J) sob o pré-processamento Savitzky-Golay



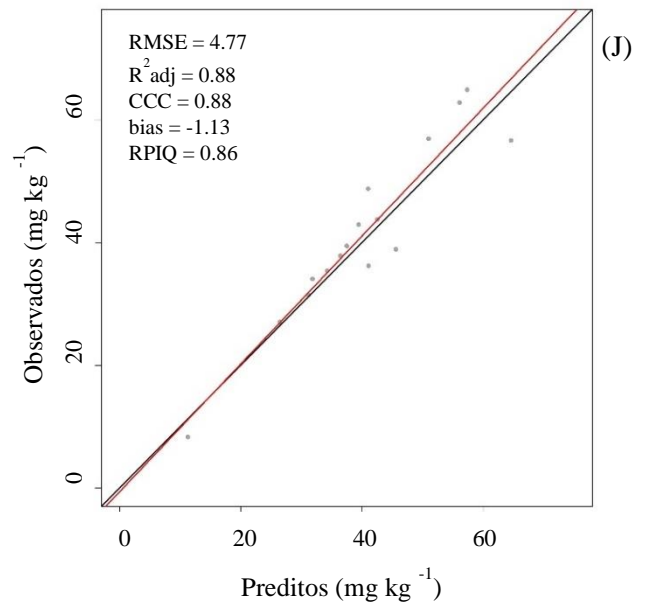
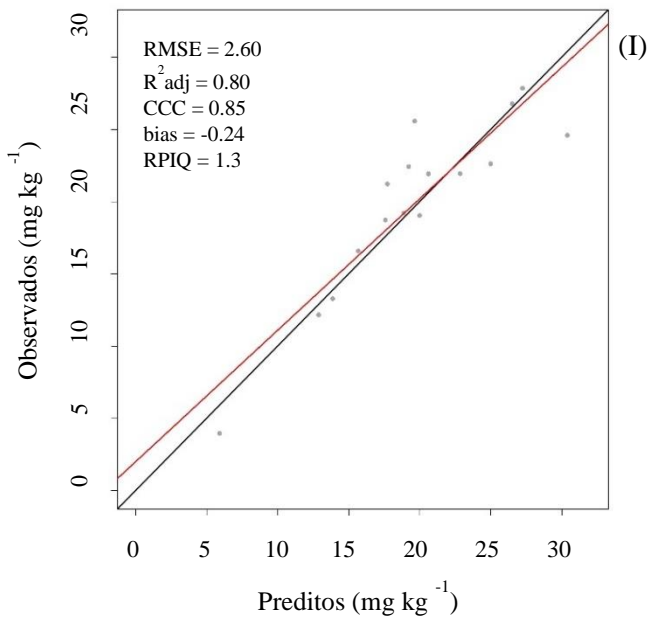
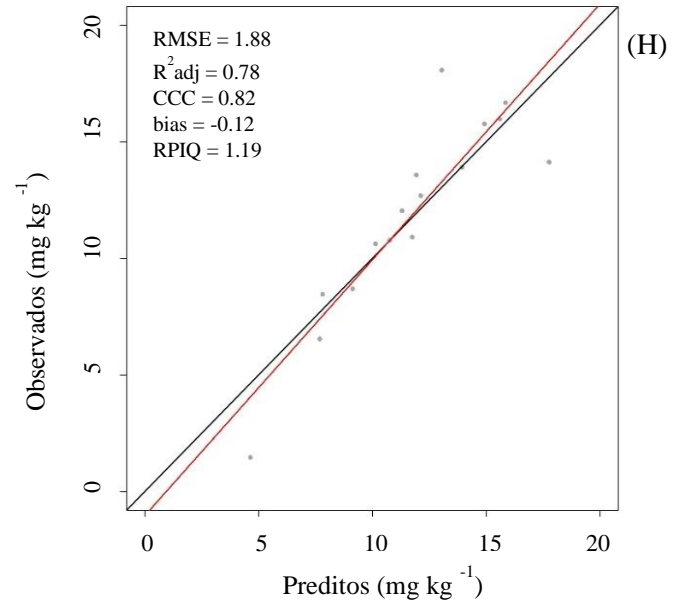
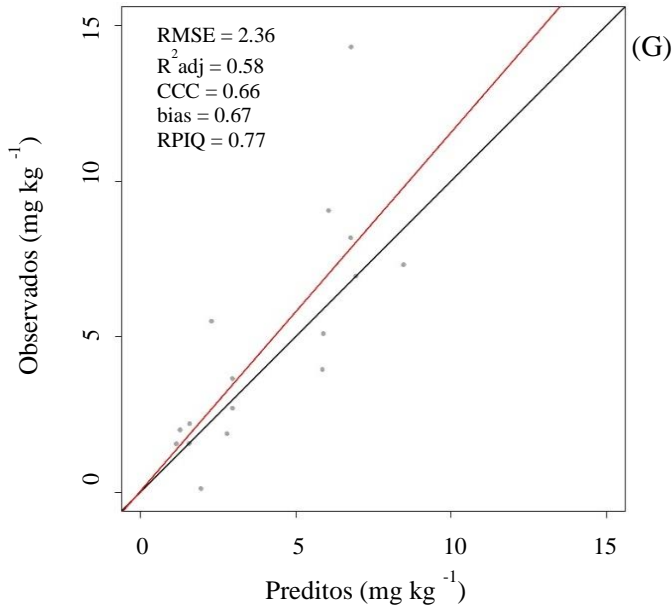
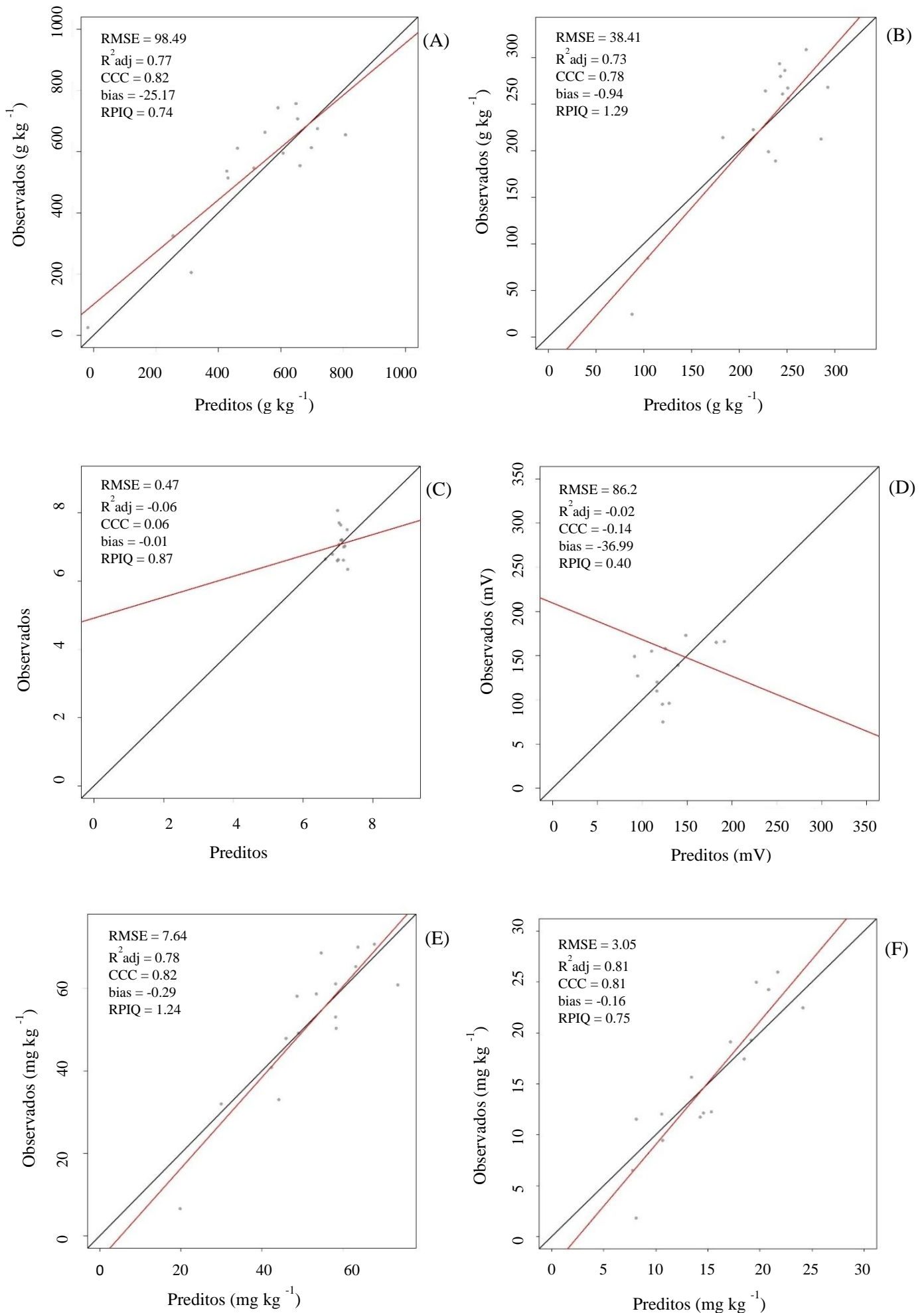
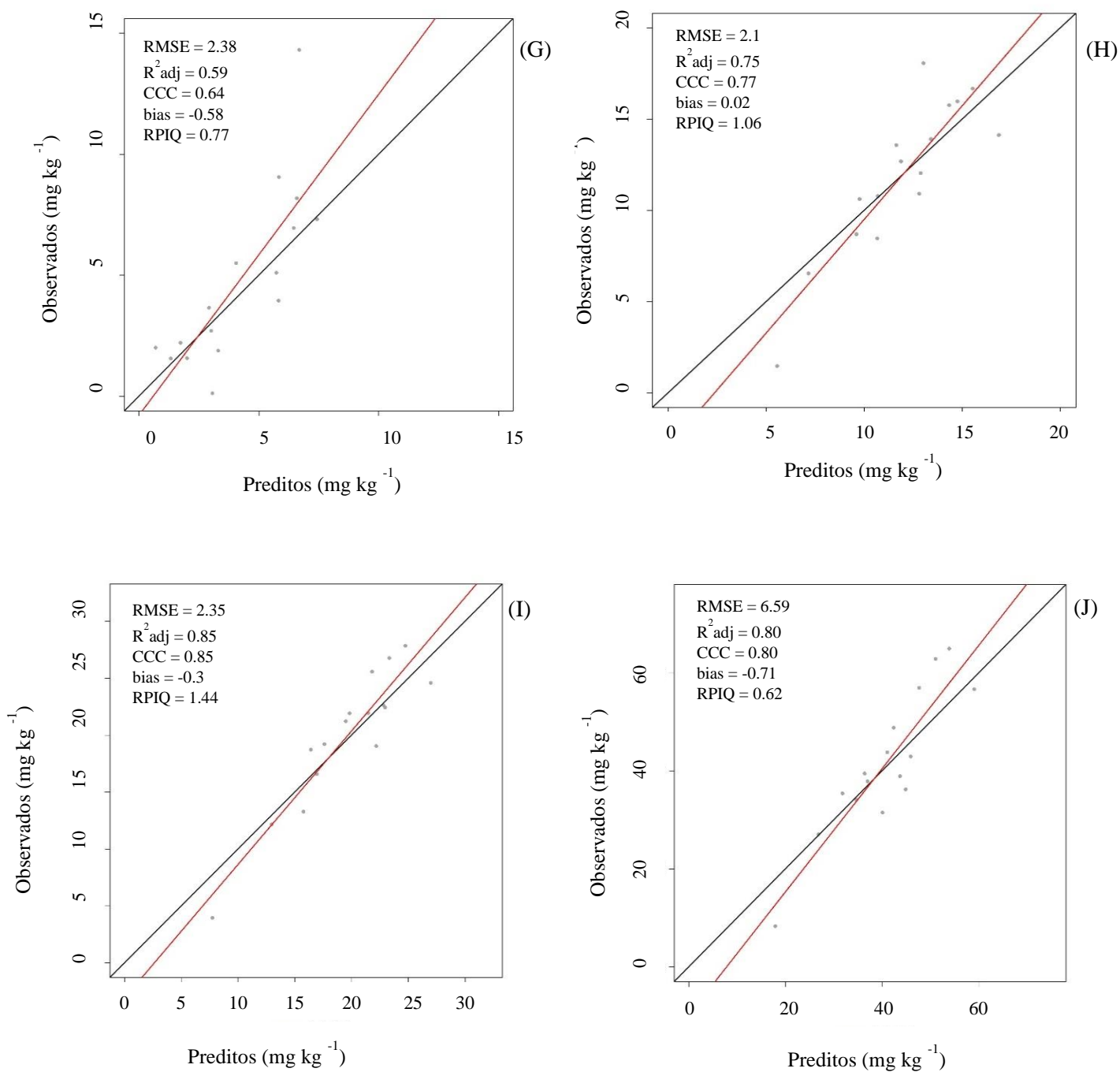


Figura 3 - Resultados da validação da predição de argila (A); MOS (B); pH (C); Eh (D); Cr (E); Cu (F); Hg (G); Ni (H); Pb (I); Zn (J) sob o pré-processamento Multiplicative Multiplicative Scatter Correction





Entre os atributos do solo analisados, a MOS e argila apresentaram modelos de predição razoáveis, tanto para SG ($R^2_{adj} = 0,70$; RMSE = 39,57; CCC = 0,77; bias = -0,54; RPIQ = 1,25) quanto MSC ($R^2_{adj} = 0,73$; RMSE = 38,41; CCC 0,78= ; bias = -0,94; RPIQ = 1,29). O ambiente de manguezal estudado possui altos teores de MOS e argila, ambos componentes espectralmente ativos, com valores médios de 229,03 g kg^{-1} e 552 g kg^{-1} , respectivamente. Essas concentrações podem ter influenciado no desempenho dos modelos. Stenberg et al., 2010

relataram que a MOS e argila podem auxiliar na predição de metais nos solos devido as interações com os metais, que, apesar de não apresentarem respostas espectrais diretas, eles podem ser detectados através de covariação com componentes espectralmente ativos como a MOS e argila, assim, influenciando o desempenho de predição de modelos (TODOROVA et al., 2014). Em geral, sabe-se que as partículas mais finas como os minerais de argila e a MOS possuem maior área de superfície específica, favorecendo processos de adsorção e troca de cátions para os metais. Ainda, a MOS pode formar complexos com os metais influenciando na sua distribuição no solo (MARCHAND et al., 2006; SANTOS et al., 2021; SONG et al., 2014). As absorções de solo no NIR estão associadas principalmente a MOS, água, minerais de argila e óxidos de ferro, ocorrendo em razão das transições de energia vibracional dessas ligações moleculares (VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010). Essas associações são importantes para detecção de metais via NIR, uma vez que estes dependem das correlações com os constituintes do solo que absorvem a radiação infravermelha, desse modo inferindo nos modelos preditivos (HORTA et al., 2015).

Vohland, Bossung e Frund (2009) avaliaram o conteúdo de metais pesados em solos de várzea por meio do carbono orgânico do solo e obtiveram resultados satisfatórios através da estimativa indireta de metais, que pode fornecer informações sobre a sua variabilidade espacial, ressaltando a importância dos atributos do solo nos modelos de predição. Kooistra et al. (2001) constataram que a MOS e argila foram fatores essenciais na avaliação da contaminação do solo em planícies de inundação de rios utilizando Vis-NIR. Ainda, Romero et al. (2017), aplicando espectroscopia no infravermelho em solos de manguezais para predição de carbono orgânico, evidenciaram que esta técnica foi eficiente para determinar o carbono orgânico em solos de manguezal, demonstrando até maior precisão e velocidade que outras técnicas convencionais, no entanto, devido aos manguezais serem altamente dinâmicos, fazem-se necessários mais estudos para estabelecimento desta técnica.

Apesar da capacidade de predição de metais através de componentes do solo, os modelos não podem ser extrapolados sem calibração e validação prévia, considerando a peculiaridades de cada região (SHI et al., 2014). Ainda, o modelo calibrado para uma área só será confiável se as condições que envolvem a matriz complexa do solo forem semelhantes às observadas nas amostras de calibração (MAIA et al., 2020), garantindo modelos de predição adequados. Outro fator que interfere no desempenho dos modelos são as concentrações dos elementos tendo em vista a lei de Beer-Lambert que aborda a relação existente entre a reflectância e a concentração do elemento (ABBAS; DARDENNE; BAETEN, 2012), assim sugere-se que quanto maior a

concentração melhor a sua predição. Isso foi observado no desempenho dos modelos para as variáveis Cr e Pb, que apresentaram os melhores resultados.

Marchand et al. (2006) afirmam que as variações no conteúdo de metais nos solos de manguezal possuem grande influência dos processos diagenéticos. Sob alagamento, o Cr no solo pode ser adsorvido na fase sólida mineral e orgânica, quelatado por ligantes orgânicos ou precipitado como compostos insolúveis (MARCHAND et al., 2012). Além disso, o Pb está associado principalmente aos óxidos Fe, Mn e orgânicos como também aos minerais de argila (SUN et al., 2018). Ressalta-se que a capacidade da espectroscopia NIR em predizer esses metais está relacionada à uma alta correlação entre contaminantes e seus indicadores espectrais, ou seja, os constituintes espectralmente ativos, como MOS e argila, possibilitando a sua caracterização e identificação (MOHAMED et al., 2018).

Além do Cr e Pb, metais como Cu e Zn também apresentaram bons modelos de predição. O Cu apresenta alta afinidade com a MOS podendo formar complexos, desse modo, a MOS desempenha um papel importante na distribuição de Cu no solo. Em teores baixos de MOS, as ligações de Cu são realizadas pelos óxidos de Fe e Mn (LI et al., 2000). Ainda, o Zn possui afinidade pelas substâncias húmicas presentes na MOS, influenciando na sua adsorção (ZAHRA et al., 2014). Embora os metais Ni e Hg tenham apresentado modelos menos satisfatórios, eles também são influenciados pela MOS. O Ni pode associar-se aos óxidos de Fe e Mn, mas também pode ser adsorvido em ácidos húmicos e fúlvicos (NORONHA-D'MELLO; NAYAK, 2016) e o Hg pode ser adsorvido tanto pela MOS como também em superfícies de óxidos de Fe, Mn ou Al e minerais de silicato (ARAÚJO et al., 2019). Com base nos resultados para Ni: $R^2_{adj} = 0,78$; RMSE = 1,88; CCC = 0,82; bias = 0,12; RPIQ = 1,19 (SG) / $R^2_{adj} = 0,75$; RMSE = 2,1; CCC = 0,77; bias = 0,02; RPIQ = 1,06 (MSC) e Hg : $R^2_{adj} = 0,58$; RMSE = 2,36; CCC = 0,66; bias = 0,67; RPIQ = 0,77 (SG) / $R^2_{adj} = 0,59$; RMSE = 2,38; CCC = 0,64; bias = - 0,58; RPIQ = 0,77 (MSC), sugere-se que os baixos desempenhos dos modelos preditivos para estas variáveis estejam associadas as suas baixas concentrações em comparação com os demais metais.

Além da MOS e argila, o pH também desempenha um papel importante na retenção de metais no solo (ZAHRA et al., 2014). De forma geral, em pH baixo os metais se tornam mais móveis, enquanto que em pH elevado eles tendem a reduzir sua atividade, ganhando maior capacidade de adsorção em virtude da redução da concorrência com íons de hidrogênio e do aumento da superfície negativa (ELTURK et al., 2019). Embora a adsorção de metais seja dependente do pH, nos modelos de predição desta variável não foi possível obter bons resultados, isso se baseia na ausência de resposta direta na faixa do infravermelho próximo.

Como o solo é um sistema complexo de materiais, torna-se difícil atribuir respostas espectrais a determinados constituintes (HORTA et al., 2015; KUANG; MOUAZEN, 2011), como foi o caso também dos resultados obtidos para a variável Eh que forneceu modelos de baixo desempenho. Embora os atributos do solo (pH e Eh) não tenham apresentados modelos de predição satisfatórios, a espectroscopia NIR é altamente sensível tanto as fases orgânicas quanto inorgânicas do solo, portanto seu uso na ciência do solo é relevante, podendo obter respostas dos atributos do solo a partir de características espectrais (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Há uma individualização espectral dos atributos físico-químicos do solo representado por uma assinatura espectral, onde as informações do solo podem ser identificadas através de determinados comprimentos de onda ou em um espectro eletromagnético específico, sendo os modelos construídos com base na correlação entre as propriedades dos elementos e a observância para cada comprimento de onda selecionado (MOHAMED et al., 2018).

5 CONCLUSÕES

A capacidade preditiva dos modelos testados foi adequada para analisar as concentrações de metais pesados (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), obtendo-se os melhores desempenhos para as variáveis Cr e Pb, indicando uma relação entre a concentração do metal com a capacidade preditiva do modelo, como também com a interação com componentes espectralmente ativos (MOS e argila). Os modelos criados para os atributos do solo (pH e Eh) apresentaram limitações, obtendo-se baixos desempenhos preditivos, isso se dá em função da ausência de resposta direta na faixa do infravermelho próximo, como também da falta de correlação com outros componentes que interajam com os espectros eletromagnéticos.

Os pré-processamentos: filtro de *Savitzky-Golay* e *Multiplicative Scatter Correction*, foram essenciais para melhoria no desempenho dos modelos, garantindo melhor performance. Portanto, nossos resultados fornecem evidências de que a espectroscopia no infravermelho próximo se mostra como uma alternativa viável para prever metais (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em solos de manguezal, apresentando-se como uma técnica de complementação às análises tradicionais. Entretanto, vale salientar a importância de mais estudos da aplicação do NIR neste ambiente, tendo em vista ser bastante dinâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, O.; DARDENNE, P.; BAETEN, V. Near-Infrared, Mid-Infrared, and Raman Spectroscopy. **Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications**, p. 59-89, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384862-8.00003-0>
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco**. Recife, 2003. 214p.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CPRH). **Zoneamento Ambiental da área de proteção ambiental - APA Santa Cruz – Itapissuma, Itamaracá e Goiana/PE**. Recife, p. 33, 2010.
- ARAÚJO, P. R. M. **Biogeoquímica de metais pesados em solos de manguezal do Rio Botafogo-PE, Brasil**. 2018. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.
- ARAÚJO, P. R. M.; BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; SILVA, F. B. V. da.; ALVAREZ, A. M. Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, n. 109469, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109469>
- ARAÚJO, Q. R.; KRAUSE, R. L. O.; SANTANA, S. O.; ARAÚJO, T. G.; MENDONÇA, J. R.; TRINDADE, A. V.; EPPS, L. Y. Characterization of a mangrove soil in the graciosa river estuary, in Brazil: highlighting heavy metals and microbial populations. **Agrotropica**, v. 25, p. 149 – 162, 2013. <https://doi.org/10.21757/0103-3816.2013v25n3p149-162>
- ARMENTA, S.; GUARDIA, M. de la. Vibrational spectroscopy in soil and sediment analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 2, p. 43–52, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2014.05.001>
- BARRA, I.; HAEFELE, S.; SAKRABANI, R.; KEBEDE, F. Soil spectroscopy with the use of chemometrics, machine learning and pre-processing techniques in soil diagnosis: Recent advances - A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, n. 116166, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116166>
- BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 43, p. 772–777, 1989. <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>
- BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. **Environment International**, v. 48, p. 84-101, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.07.008>

BELLON-MAUREL, V.; FERNANDEZ-AHUMADA, E.; PALAGOS, B.; ROGER, J-M.; MCBRATNEY, A. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1073–1081, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.006>

BELLON-MAUREL, V.; MCBRATNEY, A. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils – Critical review and research perspectives. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 7, p. 1398–1410, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.019>

BING, H.; ZHOU, J.; WU, Y.; WANG, X.; SUN, H.; LI, R. Current state, sources, and potential risk of heavy metals in sediments of Three Gorges Reservoir, China. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 485–496, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.062>

BIYADA, S.; MERZOUKI, M.; ELKARRACH, K.; BENLEMLIH, M. Spectroscopic characterization of organic matter transformation during composting of textile solid waste using UV-Visible spectroscopy, Infrared spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). **Microchemical Journal**, v. 159, n. 105314, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105314>

BORDON, I. C. A. C.; SARKIS, J. E. S.; GOBBATO, G. M.; HORTELLANIA, M. A.; PEIXOTO, C. M. Metal Concentration in Sediments from the Santos Estuarine System: a Recent Assesment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1858-1865, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001000005>

BURUAEM, L. M; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, n. 64, p. 479-488, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.017>

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, p. 251-252, 124–132, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.027>

CAMARGO, L. A.; MARQUES JR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; PEREIRA, G. T.; TEXEIRA, D. D. B.; SOUZA BAHIA, A. S. R. Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena**, v. 165, p. 503–515, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.030>

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter – a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 302-309, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>

CHANG, J.; LEE, G.; HARRIS, C. K.; SONG, Y.; FIGUEROA, S. M.; SCHIEDER, N. W.; LAGAMAYO, K. D. Sediment transport mechanisms in altered depositional environments of the Anthropocene Nakdong Estuary: A numerical modeling study. **Marine Geology**, v. 430, n. 106364, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106364>

CHENG, H.; SHEN, R.; CHEN, Y.; WAN, Q.; SHI, T.; WANG, J. WAN, Y.; HONG, Y.; LI, X. Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 336, p. 59–67, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.010>

CLARK, R. N.; ROUSH, T. L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research Solid Earth**, v. 89, p. 6329–6340, 1984. <https://doi.org/10.1029/JB089iB07p06329>

COBLINSKI, J. A.; GIASSON, É.; DEMATTÊ, J. A. M.; DOTTO, A. C.; COSTA, J. J. F.; VASAT, R. Prediction of soil texture classes through different wavelength regions of reflectance spectroscopy at various soil depths. **Catena**, v. 189, n. 104485, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104485>

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, n. 1, p. 150-151, 1974. <https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x>

DEBAENE, G.; NIEDZWIECKI, J.; PECIO, A.; ZUREK, A. Effect of the number of calibration samples on the prediction of several soil properties at the farm-scale. **Geoderma**, v. 214–215, p. 114–125, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.022>

DEMATTÊ, J. A. M.; DOTTO, A. C.; PAIVA, A. F. S.; SATO, M. V.; DALMOLIN, R. S. D.; DE ARAÚJO, M. do. S. B.; DA SILVA, E. B.; NANNI, M. R.; CATEN, A. T.; NORONHA, N. C.; LACERDA, M. P. C.; DE ARAÚJO FILHO, J. C.; RIZZO, R.; BELLINASOK, H.; FRANCELINO, M. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VICENTE, L. E.; SANTOS, U. J. dos S.; SAMPAIO, E. V. de S. B.; MENEZES, R. S. C.; DE SOUZA, J. J. L. L.; ABRAHÃO, W. A. P.; COELHO, R. M.; GREGO, C. R.; LANI, J. L.; FERNANDES, A. R.; GONÇALVES, D. A. M.; SILVA, S. H. G.; DEMENEZES, M. D.; CURI, N.; COUTO, E. G.; DOS ANJOS, L. H. C.; CEDDIA, M. B.; PINHEIRO, E. F. M.; GRUNWALD, S.; VASQUES, G. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; DA SILVA, A. J.; BARRETO, M. C. de V.; NÓBREGA, G. N.; DA SILVA, M. Z.; DE SOUZA, S. F.; VALLADARES, G. S.; VIANAA, J. H. M.; TERRA, F. da S.; HORÁK-TERRA, I.; FIORIO, P. R.; DA SILVA, R. C.; FRADE JÚNIOR, E. F.; LIMA, R. H. C.; ALBA, J. M. F.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; BREFIN, M. de L.; M. S.; RUIVO, M. de L. P.; FERREIRA, T. O.; BRAIT, M. A.; CAETANO, N. R.; BRINGHETI, I.; MENDES, W. de S.; SAFANELLI, J. L.; GUIMARÃES, C. C. B.; POPPIEL, R. R.; BARROS E SOUZA, A.; QUESADA, C. A.; DO COUTO, H. T. Z. The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, v. 354, n. 113793, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.05.043>

DHANOVA, M. S.; LISTER, S. J.; SANDERSON, R.; BARNES, R. J. The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, p. 43–47, 1994. <https://doi.org/10.1255/jnirs.30>

DOTTO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; GRNWALD, S.; TEN CATEN, A.; PEREIRA FILHO, W. Two preprocessing techniques to reduce model covariables in soil property predictions by Vis-NIR spectroscopy. **Soil and Tillage Research**, v. 172, p. 59–68, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.05.008>

DOTTO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; CATEN, A. T.; GRUNWALD, S. A systematic study on the application of scatter-corrective and spectral-derivative preprocessing for multivariate prediction of soil organic carbon by Vis-NIR spectra. **Geoderma**, v. 314, p. 262–274, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.006>

DOUGLAS, R. K.; NAWAR, S.; ALAMAR, M. C.; COULON, F.; MOUAZEN, A. M. Rapid detection of alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated soil with visible near-infrared spectroscopy. **European Journal of Soil Science**, 2018. <https://doi.org/10.1111/ejss.12567>

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 13, p. 3972-3985, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>

ELTURK, M.; ABDULLAH, R.; ZAKARIA, R. Z. M.; BAKAR, N. K. A. Heavy metal contamination in mangrove sediments in Klang estuary, Malaysia: Implication of risk assessment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 226, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106266>

FERRARESI, T. M.; SILVA, W. T. L. da.; MARTIN-NETO, L.; SILVEIRA, P. M. da.; MADARI, B. E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, p. 1769-1777, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000600010>

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 2, p. 484-491, 2007. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0078>

GADKAR, N. S.; NAYAK, G. N.; NASNODKAR, M. R. Assessment of metal enrichment and bioavailability in mangrove and mudflat sediments of the tropical (Zuari) estuary, west coast of India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 24998–25011, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05733-7>

GHOLIZADEH, A.; CARMON, N.; KLEMENT, A.; BEN-DOR, E.; BORUVKA, L. Agricultural Soil Spectral Response and Properties Assessment: Effects of Measurement Protocol and Data Mining Technique. **Remote Sensing**, v. 9, n. 10, p. 1078, 2017. <https://doi.org/10.3390/rs9101078>

HAN, A.; LU, X.; QING, S.; BAO, Y.; BAO, Y.; MA, Q.; LIU, X.; ZHANG, J. Rapid Determination of Low Heavy Metal Concentrations in Grassland Soils around Mining Using Vis-NIR Spectroscopy: A Case Study of Inner Mongolia, China. **Sensors**, v. 21, n. 3220, 2021. <https://doi.org/10.3390/s21093220>

HORTA, A.; MALONE, B.; STOSKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T. F. A.; MACBRATNEY, A. B.; PALLASSER, R.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241-242, p.180–209, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.024>

HSUE, Z. Y.; CHEN, Z. S. Monitoring the changes of redox potential, pH and electrical conductivity of the mangrove soils in Norten Taiwan. Monitoring the changes of redox potential, ph and electrical conductivity of the mangrove soils in Norten Taiwan. **Proceeding Natural Science Council**, v. 24, n. 3, p. 143-150, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Centro de previsão de tempo e estudos climáticos**. Disponível em: <<https://www.cptec.inpe.br/>>. Acesso em 20 de dezembro de 2021.

JIA, Z.; LI, S.; LI, S.; WANG, L. Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21569-6>

JIANG, X.; TENG, A.; XU, W.; LIU, X. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, p. 366–375, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.020>

KLEINEBECKER, T.; POELEN, M. D. M.; SMOLDERS, A.; J. P.; LAMERS, L. P. M.; HOLZEL, N. Fast and Inexpensive Detection of Total and Extractable Element Concentrations in Aquatic Sediments Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS). **PLoS ONE**, v. 8, e70517, 2013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0070517>

KOPACKOVA, V.; BEM-DOR, E.; CARMON, N.; NOTESCO, G. Modelling Diverse Soil Attributes with Visible to Longwave Infrared Spectroscopy Using PLSR Employed by an Automatic Modelling Engine. **Remote Sensing**, v. 9, n. 2, p.134, 2017. <https://doi.org/10.3390/rs9020134>

KOOISTRA, L.; WEHRENS, R.; LEUVEN, R. S. E.; BUYDENS, L. M. Possibilities of visible–near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. **Analytica Chimica Acta**, v. 446, p. 97–105, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01265-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01265-X)

KUANG, B.; MOUAZEN, A. M. Calibration of visible and near infrared spectroscopy for soil analysis at the field scale on three European farms. **European Journal of Soil Science**, v. 62, p. 629–636, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2011.01358.x>

KÜHNEL, A.; BOGNER, C. In-situ prediction of soil organic carbon by vis-NIR spectroscopy: an efficient use of limited field data. **European Journal of Soil Science**, v. 68, n. 5, p. 689–702, 2017. <https://doi.org/10.1111/ejss.12448>

KUHN, M. Building Predictive Models in R Using the caret Package. **Journal of Statistical Software**, v. 28, p. 1-26, 2008. <https://doi.org/10.18637/jss.v028.i05>

KULKARNI, R.; DEOBAGKAR, D.; ZINJARDE, S. Metals in mangrove ecosystems and associated biota: A global perspective. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 153, p. 215–228, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.021>

LAJAYER, B. A.; GHORBANPOUR, M.; NIKABADI, S. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 377-390, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.035>

LI, X.; SHEN, Z.; WAI, O. W. H.; LI, Y. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 12, p. 17–25, 2000. <https://doi.org/10.3184/095422900782775607>

LIMA, A. DA. C. G. DE.; DA MOTTA, M.; DA SILVA, V. L.; DA SILVA, M. DO. C. L.; FERREIRA, J. M. Monitoramento da qualidade e avaliação da contaminação por mercúrio na água e sedimentos do rio Botafogo, PE, Brasil. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 2, 2009. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.95>

LIN, L. I. A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. **Biometrics**, v. 45, n.1, p. 255-268, 1989.

LIU, J.; ZHANG, Y.; WANG, H.; DU, Y. Study on the prediction of soil heavy metal elements content based on visible near-infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, n. 199, p. 43–49, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.040>

MARCHAND, C.; FERNANDEZ, J. M.; MORETON, B.; LANDI, L.; LALLIER-VERGES, E.; BALTZER, F. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). **Chemical Geology**, v. 300-301, p. 70–80, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.018>

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGES, E.; BALTZER, F.; ALBÉRIC, P.; COSSA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 1–17, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.06.001>

MAIA, A. J.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; VERAS, G.; ESCOBAR, M. E. O.; CUNHA, C. S. M. DA SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, R. C.; DE SOUZA PEREIRA, L. H. Near-infrared spectroscopy for the prediction of rare earth elements in soils from the largest uranium-phosphate deposit in Brazil using PLS, iPLS, and iSPA-PLS models. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 11, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08642-2>

MBUSNUM, K. G.; MALLERET, L.; DESCHAMPS, P.; KHABOUCHE, I.; ASIA, L.; LEBARILLIER, S.; MENOT, G.; ONGUENE, R.; DOUMENQ, P. Persistent organic pollutants in sediments of the Wouri Estuary Mangrove, Cameroon: Levels, patterns and ecotoxicological significance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, n. 111542, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111542>

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. **Computers & Geosciences**, v. 32, p. 1378–1388, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2005.12.009>

MOHAMED, E. S.; SALEH, A. M.; BELAL, A. B.; GAD, A. Application of near-infrared reflectance for quantitative assessment of soil properties. **The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science**, v. 21, p. 1–14, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ejrs.2017.02.001>

MUNIZ, P.; MARRERO, A.; BRUGNOLI, E.; KANDRATAVICIUS, N.; RODRÍGUEZ, M.; BUENO, C.; VENTURINI, N.; FIGUEIRA, R. C. L. Heavy metals and As in surface sediments of the north coast of the Río de la Plata estuary: Spatial variations in pollution status and adverse biological risk. **Regional Studies in Marine Science**, v. 28, n. 100625, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2019.100625>

NATESAN, U.; MADAN KUMAR, M.; DEEPTHI, K. Mangrove sediments a sink for heavy metals? An assessment of Muthupet mangroves of Tamil Nadu, southeast coast of India. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 4, p. 1255–1270, 2014. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3043-x>

NATH, B.; BIRCH, G.; CHAUDHURI, P. Trace metal biogeochemistry in mangrove ecosystems: A comparative assessment of acidified (by acid sulfate soils) and non-acidified sites. **Science of The Total Environment**, v. 463-464, p. 667-674, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.024>

NETHAJI, S.; KALAIIVANAN, R.; VISWAM, A.; JAYAPRAKASH, M. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115 n. 1-2, p. 469–479, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.045>

NORONHA-D'MELO, C. A.; NAYAK, G. N. Assessment of metal enrichment and their bioavailability in sediment and bioaccumulation by mangrove plant pneumatophores in a tropical (Zuari) estuary, west coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 221–230, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.059>

OTSUKA, A. Y.; FEITOSA, F. A. do N.; MONTES, M. de J. F.; SILVA, M. H. da.; TRAVASSOS, R. K. Condições Ambientais do estuário do rio Botafogo (Itamaracá-Pernambuco-Brasil): clorofila e algumas variáveis ambientais. **Tropical Oceanography**, v. 42, p. 112-128, 2014. <https://doi.org/10.5914/tropocean.v42i3.5773>

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 8-36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.004>

REITERMAJER, D.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F. de S. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 400-405, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.015>

ROMERO, D. J.; NÓBREGA, G. N.; OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O. Diffuse Reflectance Spectroscopy (Vis-Nir-Swir) as a Promising Tool for Blue Carbon Quantification in Mangrove Soils: A Case of Study in Tropical Semi-arid Climatic Conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 1661, 2017. <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.04.0135>

SANTANA, F. B. de.; SOUZA, A. M. de.; POPPI, R. J. Visible and near infrared spectroscopy coupled to random forest to quantify some soil quality parameters. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 191, p. 454-462, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.052>

SANTOS, M. V. S.; SILVA JÚNIOR, J. B. da.; MELO, V. M. M.; SOUSA, D. S.; HADLICH, G. M.; OLIVEIRA, O. M. C. de. Evaluation of metal contamination in mangrove ecosystems near oil refining areas using chemometric tools and geochemical indexes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, n. 112179, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112179>

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>

SHI, T.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 166–176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.059>

SILVA, W. de. M. **METAIS PESADOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS EM ESTUÁRIOS DA BACIA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL**. 2015. 64 f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2015.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324–330, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000300008>

SONG, Y.; CHOI, M. S.; LEE, J. Y.; JANG, D. J. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **Science of The Total Environment**, v. 482-483, p. 80–91, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.068>

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.; MOUAZEN, A. M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 107, p. 163–215, 2010. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)07005-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)07005-7)

STEVENS, A.; RAMIREZ-LOPES, L. An introduction to the prospectr package. **R package Vignette**, 2020.

SUN, X.; FAN, D.; LIU, M.; TIAN, Y.; PANG, Y.; LIAO, H. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 938–949, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.050>

SUN, W.; ZHANG, X.; ZOU, B.; WU, T. Exploring the Potential of Spectral Classification in Estimation of Soil Contaminant Elements. **Remote Sensing**, v. 9, n. 6, 2017.

<https://doi.org/10.3390/rs9060632>

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A.; ROSSEL, R. A. V. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data.

Geoderma, v. 255, p. 81-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>

TESTA, J. M.; KEMP, W. M.; HARRIS, L. A.; WOODLAND, R. J.; BOYTON, W. R. Challenges and Directions for the Advancement of Estuarine Ecosystem Science.

Ecosystems, v. 20, n 1, p. 14–22, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10021-016-0004-0>

TODOROVA, M.; MOUAZEN, A. M.; LANGE, H.; ATANASSOVA, S. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Measurement of Heavy Metals in Soil as Affected by Calibration Set Size. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 2036, 2014.

<https://doi.org/10.1007/s11270-014-2036-4>

VERA, A. Y. M. **Development of analytical methods based on Near Infrared Spectroscopy for monitoring of pharmaceutical and biotechnological processes and control of new psychoactive substances**. 2019. 1 f. Tese (Doutorado em Química) – Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 2019.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, v. 158, p. 46–54, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.025>

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MACBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, n. 1-2, p. 59–75, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.007>

VOHLAND, M.; BOSSUNG, C.; FRUND, H. C. A spectroscopic approach to assess trace-heavy metal contents in contaminated floodplain soils via spectrally active soil components.

Journal of Plant Nutrition and Soil Science, v. 172, p. 201–209, 2009.

<https://doi.org/10.1002/jpln.200700087>

WANG, Y.; LEE, C. K.; DAI, Y. H.; SHEN, Y. Effect of wetting on the determination of soil organic matter content using visible and near-infrared spectrometer. **Geoderma**, v. 376, n. 114528, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114528>

WU, T.; CHEN, J.; JI, J.; GONG, P.; LIAO, Q.; TIAN, Q.; MA, H. A Mechanism Study of Reflectance Spectroscopy for Investigating Heavy Metals in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 3, 2007. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0285>

XIAO, S.; HE, Y. Application of near-infrared spectroscopy and multiple spectral algorithms to explore the effect of soil particle sizes on soil nitrogen detection. **Molecules**, v. 24, n. 13, p. 2486, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24132486>

ZAHRA, A.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N.; AHMED, Z. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah-Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 925-933, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.017>

ZHANG, C.; YU, Z.; ZENG, G.; JIANG, M.; YANG, Z.; CUI, F.; ZHU, M.; SHEN, L.; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270–281, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

ZHAO, G.; YE, S.; YUAN, H.; DING, X.; WANG, J. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2966–2979, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112747>

ZHU, S.; ZHANG, Z.; ZAGAR, D. Mercury transport and fate models in aquatic systems: a review and synthesis. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 538–549, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.397>