



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FELIPE RAMON DE FREITAS CABRAL

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÁTICA DE TIRO DESPORTIVO NAS
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE SOLOS CONTAMINADOS COM RESÍDUOS
DE ARMA DE FOGO**

Recife, PE

2025



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FELIPE RAMON DE FREITAS CABRAL

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÁTICA DE TIRO DESPORTIVO NAS
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE SOLOS CONTAMINADOS COM RESÍDUOS
DE ARMA DE FOGO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química

Orientador: Prof. Dr. Ramom Rachide Nunes

Recife, PE

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Bibliotecária Suely Manzi – CRB/4 - 809I

C117a	Cabral, Felipe Ramon de Freitas Avaliação do efeito da prática de tiro desportivo nas características químicas de solos contaminados com arma de fogo / Felipe Ramon de Freitas Cabral. – 2025. 47 f.: il. Orientador: Ramom Rachide Nunes. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, BR-PE, 2025. Inclui referências e apêndice(s). 1. Química – Estudo e ensino 2. Química analítica 3. Tiro (Esporte) 4. Armas de fogo 5. Resíduos perigosos 6. Saúde pública I. Nunes, Ramom Rachide, orient. II. Título
540	CDD



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FELIPE RAMON DE FREITAS CABRAL

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÁTICA DE TIRO DESPORTIVO NAS
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE SOLOS CONTAMINADOS COM RESÍDUOS
DE ARMA DE FOGO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ramom Rachide Nunes (DQ/UFRPE) (Orientador)

Prof. Dr. Jandyson Machado Santos (DQ/UFRPE)

Prof. Dr. André Fernando Lavorante (DQ/UFRPE)

A minha Mãe e minha avó Nena,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força, saúde e paciência ao longo desta jornada que foi a graduação. Sem Ele, nada poderia ser realizado, pois Dele vem o fôlego da vida.

Agradeço à minha mãe, que me apoiou de inúmeras formas, acreditou em mim para que eu pudesse conquistar meus objetivos e, com seu amor e carinho de mãe, me ajudou a alcançar a tão sonhada graduação em uma Universidade Pública. Também agradeço ao meu padrasto Geraldo, por toda paciência.

Sou grato à minha vó, Maria Joana (Nena), pelo amor, carinho e pelas pescarias que me ampararam nos momentos difíceis. Dedico ainda uma lembrança especial à minha vó Lurdes, *in memoriam*.

Ao senhor Ricardo Estima, agradeço pelo incentivo constante e pela crença de que eu conseguiria ingressar em uma Universidade Pública, especialmente nas longas conversas em minha adolescência e por cada palavra de Deus, as quais me fortaleceram quando os planos pareciam difíceis de alcançar.

Ao meu amigo de infância, Luís Chacon, agradeço por sua verdadeira amizade e por sempre embarcar nas minhas loucuras da juventude. Aos meus amigos Julia Dantas, Everton França (Tom), Brenda Carvalho, Ihayna Sales, Victoria Helen, Luiz Santos, Brenno Cauã, Marlon Dantas, Tâmara Graziela e a todos os demais. Agradeço por compartilharem sonhos comigo, por oferecerem ombro nos momentos de dor e por celebrarem comigo as alegrias da vida.

Também sou grato aos amigos que fiz na UFRPE: Ana Carolina, Julia Apolinario, Igor Reis, Eduarda Coutinho, José Antônio, Severino Vitor e Arthur.

Agradeço à minha namorada, Dra. Bruna Ramos, pelos ensinamentos, carinho, amor, paciência e por estar sempre ao meu lado, me ajudando a superar as dificuldades e compartilhando sua vida comigo.

Aos professores Suely Alves, Giselle Nanes, Mônica Freire e João Rufino, agradeço pelo ensino dedicado, pelo exemplo de profissionalismo e pela resiliência demonstrada nos momentos de desafio.

Agradeço também ao Laboratório de Química ambiental de solos (LQAS) pela parceria que viabilizou as análises, ao Laboratório de Química Ambiental (LQA) e ao Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energias e Soluções Ambientais (LaMTESA). Em especial o Matheus Rodrigues, Maria Eduarda, Layara Candyda, Denise Alexandre e o Hermógenes, pela ajuda prestada nas análises, suporte e trabalho em equipe.

Por fim, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ramom Rachide Nunes, pela orientação atenta, paciência, dedicação e por compartilhar comigo parte de sua vivência e experiências até este momento tão importante.



Os que confiam no Senhor são como o monte Sião, que não se pode abalar, mas permanece para sempre.

Salmos 125:1

RESUMO

Um aumento expressivo no registro de clubes de tiro ocorreu nos últimos anos, despertando um alerta quanto aos problemas ambientais causados pelo disparo excessivo de armas de fogo. Diante dessa problemática, este trabalho foi desenvolvido voltado à análise e à determinação dos elementos tóxicos no solo, provenientes dos resíduos de armas de fogo. Amostras de solo foram coletadas em clubes de tiro na cidade do Recife (PE) (amostra SR); e um solo controle também foi coletado nas mediações. Os elementos tóxicos foram determinados por fluorescência de raios-X (XRF, do inglês *X-ray fluorescence*). Além disso, o solo foi caracterizado em termos de matéria orgânica (OM), matéria seca (DM), pH, condutividade elétrica (CE), análise granulométrica e classe textural. Na sequência, os índices de contaminação ambiental foram calculados para avaliar o grau de presença de elementos tóxicos nas amostras. Os resultados indicaram que o solo controle apresentou maior teor de OM em comparação aos solos coletados no clube de tiro. Os elementos tóxicos nas amostras SR evidenciaram a contaminação no solo do clube de tiro com uma elevada concentração de Pb, Sb, Cr, Mn, As, Ni, Zn, Cr e Cu. A maior concentração de elementos tóxicos foi determinada na superficial do solo (CS). Os índices de contaminação indicaram resultados significativos, forneceram dados robustos que, por sua vez, indicaram a predominância da contaminação na cobertura do solo. Por fim, as análises multivariadas, como a análise de componentes principais (PCA) e o mapa de calor, desempenharam um papel essencial ao agrupar as amostras mais contaminadas daquelas menos impactadas. Assim, é possível concluir que a prática de tiro desportivo contamina o solo com resíduos de arma de fogo. Este estudo é importante para a elaboração de políticas de saúde pública, especialmente em um contexto de saúde única, abrangendo os cuidados necessários para a preservação do ambiente e dos ecossistemas terrestres e edáficos.

Palavras-chave: Elementos tóxicos, tiro desportivo, cultura armamentista, saúde única.

ABSTRACT

A significant increase in the number of registered shooting clubs has occurred in recent years, raising awareness of the environmental problems caused by excessive firearm discharge. Thus, this study focused on analyzing and determining toxic elements in soil from gunshot residue. Soil samples were collected in shooting clubs in the city of Recife, Pernambuco (SR sample); a control soil was also collected nearby. Toxic elements were determined by X-ray fluorescence (XRF). Furthermore, the soil was characterized in terms of organic matter (OM), dry matter (DM), pH, electrical conductivity (EC), particle size analysis, and textural class. Subsequently, environmental contamination indices were calculated to assess the degree of toxic element presence in the samples. The results indicated that the control soil had a higher OM content compared to the soils collected from the shooting club. The toxic elements in the SR samples revealed contamination in the shooting club's soil, with high concentrations of Pb, Sb, Cr, Mn, As, Ni, Zn, Cr and Cu. The highest concentration of toxic elements was determined in the surface soil (SC). The contamination indices yielded significant results, providing robust data that, in turn, indicated the predominance of contamination in the soil cover. Finally, multivariate analyses, such as principal component analysis (PCA) and heat mapping, played a crucial role in grouping the most contaminated samples from the least impacted ones. Thus, it is possible to conclude that sport shooting contaminates the soil with firearm residues. This study is important for developing public health policies, especially in an One Health context, encompassing the necessary care for the preservation of the environment and terrestrial and soil ecosystems.

Keywords: Toxic elements, shooting sports, gun culture, One Health.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comércio de cartuchos adquiridos por atiradores desportivos e caçadores durante os anos de 2017 a 2022 (A) e número de cartuchos adquiridos por entidades de tiros desportivos (B).....	17
Figura 2. Estrutura básica de uma munição de arma de fogo.....	18
Figura 3. Funcionamento da análise por XRF.....	20
Figura 4. MoGAPI de comparação entre as técnicas (A) ICP e AAS e (B) XFR.	21
Figura 5. Coleta do solo utilizando trado holandês.	22
Figura 6. Triângulo textural utilizado na determinação da classe textural do solo com base na porcentagem relativa de areia, silte e argila.	24
Figura 7. Fator de Enriquecimento (FE) para os elementos: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Sb no solo de clubes de tiro (amostras SR) e controle (CTRL).	33
Figura 8. Índice geoacumulativo (I_{geo}) dos elementos Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Sb nas amostras de solo provenientes de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL)	34
Figura 9. Índice Combinado de Poluição (CPI) calculado para os elementos tóxicos presentes nas amostras de solo de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL), representando o grau geral de contaminação ambiental.	35
Figura 10. Índice de Carga de Poluição (PLI) das amostras de solo de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL), indicando o nível global de contaminação por metais pesados.	36
Figura 11. Análise de Componentes Principais (PCA), com o <i>biplot</i> das amostras e variáveis (A) e os vetores das variáveis (índices de contaminação, pH, CE, MO e os teores de areia, silte e argila), indicando suas contribuições para os componentes principais. A escala de cores varia de azul (menor contribuição) a vermelho (maior contribuição), com valores entre 1-3 (B)....	37
Figura 12. Mapa de calor com agrupamento hierárquico das amostras e variáveis, mostrando a intensidade relativa dos elementose índices por <i>Z-score</i> . Vermelho indica valores altos; azul, valores baixos.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização química das amostras de solo controle (CTRL) e dos solos coletados nos estandes de tiro (SR) (cálculos com base no peso seco, $n = 3$, $p < 0,05$).....	29
Tabela 2 Determinação dos elementos tóxicos nas amostras de solo de clube de tiro (SR) e controle (CTRL) via XRF.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Descrição em Português	Descrição em Inglês
AAS	Espectrometria de absorção atômica	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
BPL	Boas Práticas de Laboratório	—
CDR	Resíduos de descarga de cartuchos	<i>Cartridge Discharge Residue</i>
CPI	Índice Combinado de Poluição	<i>Combined Pollution Index</i>
CR	Clubes de tiro	—
CTRL	Solo controle	—
DM	Matéria seca	—
EC	Eletrocondutividade	—
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão de energia	—
FDR	Resíduos de descarga de arma de fogo	<i>Firearm Discharge Residue</i>
GAPI	Índice de Procedimento Analítico Verde	<i>Green Analytical Procedure Index</i>
GSR	Resíduos de disparo de arma de fogo	<i>Gunshot Residue</i>
ICP	plasma indutivamente acoplado	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
I _{geo}	Índice geoacumulativo	—
MoGAPI	Índice de Procedimento Analítico Verde Modificado	<i>Modified Green Analytical Procedure Index</i>
OM	Matéria orgânica	—
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável	—

PCA	Análise de Componentes Principais	<i>Principal Component Analysis</i>
pH	Potencial hidrogeniônico	—
PLI	Índice de Carga de Poluição	<i>Pollution Load Index</i>
TOC	Carbono orgânico total	—
pXRF	Fluorescência de raios-X portátil	<i>Portable X-Ray Fluorescence</i>
WDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
XRF	Fluorescência de raios-X	<i>X-ray Fluorescence</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVO	16
2.1.	Objetivo Geral	16
2.2.	Objetivos Específicos	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1.	Clubes de tiro.....	17
3.2.	Resíduos de arma de fogo e contaminantes	18
3.3.	Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF).....	19
4.	METODOLOGIA	21
4.1.	Solo.....	21
4.1.1.	Matéria seca (DM).....	22
4.1.2.	pH23	
4.1.3.	Eletrocondutividade (EC)	23
4.1.4.	Matéria orgânica (OM)	23
4.1.5.	Frações granulométricas	23
4.1.6.	Classe textural.....	24
4.2.	Elementos tóxicos via XRF	24
4.3.	Índices de contaminação.....	24
4.3.1.	Fator de enriquecimento (FE).....	25
4.3.2.	Índice geoacumulativo (I_{geo}).....	25
4.3.3.	Índice de Carga de Poluição (PLI).....	26
4.3.4.	Índice Combinado de Poluição (CPI)	26
4.4.	Análise estatísticas.....	27
4.4.1.	Análise das componentes principais (PCA)	27
4.4.2.	Mapas de calor	27
4.5.	Procedimento laboratorial.....	27
4.6.	Gerenciamento e tratamento dos resíduos gerados.....	28
4.7.	Aderência aos ODS	28

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1.	Caracterização do solo.....	28
5.2.	Elementos tóxicos em solo do clube de tiro	30
5.3.	Índices de Contaminação ambiental	32
5.3.1.	Fator de Enriquecimento (FE)	32
5.3.2.	Índice geoacumulativo (I_{geo}).....	33
5.3.3.	Índice Combinado de Poluição (CPI).....	35
5.3.4.	Índice de Carga de Poluição (PLI).....	36
5.4.	Análises estatísticas	37
5.4.1.	Análise dos Componentes Principais (PCA)	37
5.4.2.	Mapa de calor com agrupamentos	39
6.	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS.....	41
	APÊNDICE	46
	Apêndice A.1	46
	Apêndice A.2.....	46
	Apêndice A.3.....	46
	Apêndice A.4.....	47
	Apêndice A.5.....	47

1. INTRODUÇÃO

Os clubes de tiro são locais destinados à realização de disparos com armas de fogo de forma segura e legal, seja em atividades desportivas, treinamentos de forças de segurança ou para uso civil. Contudo, o aumento no número de registros de clubes de tiro no período de 2016 a 2022 acendeu um alerta sobre os problemas ambientais causados pelo uso exacerbado de armas de fogo. De modo geral, a prática do tiro libera no ambiente resíduos tóxicos à saúde humana e animal, afetando especialmente o atirador. Além disso, a contaminação ambiental pode atingir as populações que vivem no entorno dos clubes de tiro, gerando um impacto social e ambiental significativo no contexto da saúde única (Santos, 2024; Dinake *et al.*, 2018; Mendes *et al.*, 2024).

Os resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês *Gunshot Residue*) contêm elementos tóxicos nocivos à saúde, presentes no propelente (carga de queima rápida), no estojo e na espoleta da munição. Os elementos tóxicos frequentemente citados na literatura são: Pb, Sb, Ba, Cu, Zn, Cd, Al, Hg e Ti (Chang *et al.*, 2013; Maitre *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018; Yen *et al.*, 2021).

Dessa forma, pesquisadores identificaram a importância de desenvolver metodologias analíticas para quantificar elementos tóxicos em matrizes complexas, como solos contaminados por disparos de arma de fogo, o que impõe diversos desafios. Os principais obstáculos incluem o efeito da matriz, por se tratar de uma amostra complexa, além de questões relacionadas à coleta das amostras analisadas (acesso aos clubes de tiro).

Este trabalho utilizou a fluorescência de raios X (XRF, do inglês *X-ray fluorescence*), uma técnica não destrutiva que dispensa o preparo de amostras. O XRF permite analisar elementos-traço em amostras de solo, sedimentos, tecidos e fluidos vegetais e animais, além de águas naturais e residuais, nas faixas de mg kg^{-1} e $\mu\text{g kg}^{-1}$, conforme o equipamento utilizado. A técnica permite detectar e quantificar elementos desde o silício (Si) até o urânio (U). Dependendo do analisador, a capacidade pode ser ampliada para identificar elementos mais leves que o flúor.

Como as amostras não exigem preparo, a técnica dispensa o uso de solventes e reagentes químicos, o que a torna mais verde em comparação a outros métodos de análise elementar, como o plasma indutivamente acoplado (ICP, do inglês *Inductively Coupled Plasma*), que requer reagentes químicos na etapa de abertura e na análise química (Oyedotun, 2018; Wilschefski; Baxter, 2019).

Assim, este estudo traz o questionamento: **‘É possível avaliar o efeito da prática de tiro desportivo nas características químicas de solos contaminados com resíduos de arma de fogo?’**

Definido o problema de pesquisa, a justificativa deste trabalho é a necessidade de avaliar a ação antrópica decorrente da prática de tiro desportivo nas características químicas de solos contaminados com resíduos de arma de fogo.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito da prática de tiro desportivo nas características químicas de solos contaminados com resíduos de arma de fogo.

2.2. Objetivos Específicos

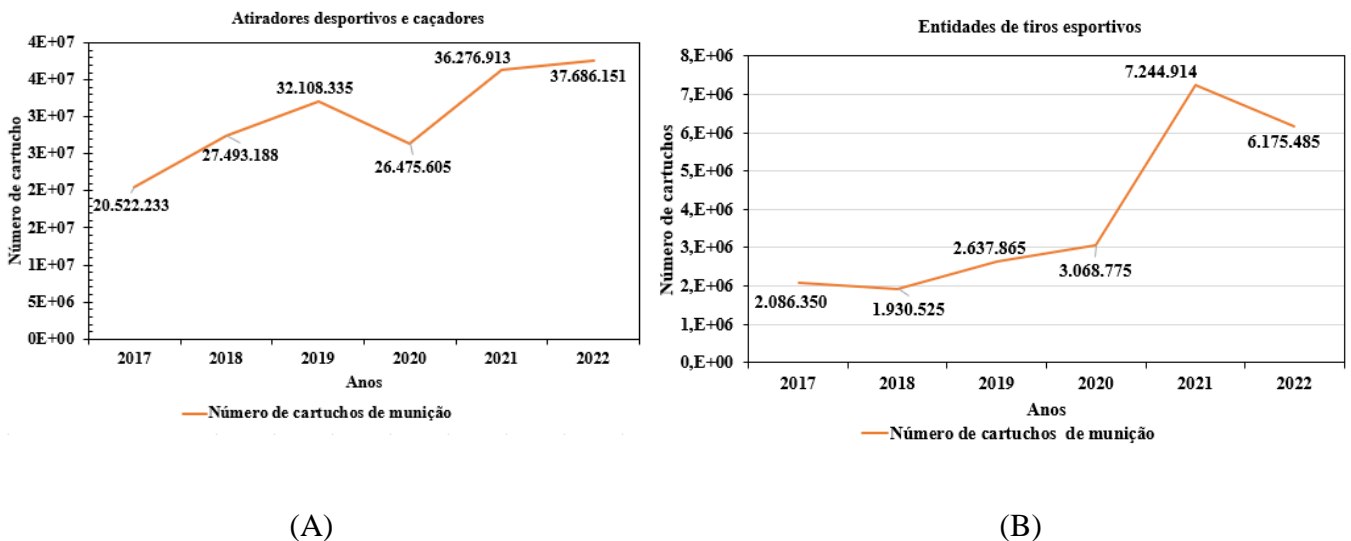
- Coletar e caracterizar amostras de solo em clubes de tiro;
- Identificar qualitativamente os elementos tóxicos presentes no solo em decorrência da prática de tiro;
- Avaliar o efeito da prática de tiro desportivo nas características químicas do solo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Clubes de tiro

Os clubes de tiro correspondem a áreas destinadas à prática de tiro livre, seja em atividades desportivas ou em treinamentos militares. Entre 2018 e 2022, o número de registros de clubes de tiro (CR) aumentou 287%, segundo dados obtidos por meio da Lei de Acesso à Informação. Esse crescimento acompanha o aumento expressivo no número de registros de Caçadores, Atiradores e Colecionadores (CAC), que subiu 1.140% entre 2017 e 2022 (Fórum Brasileiro, 2023), (Figura 1-A). Além disso, a compra de cartuchos por entidades de tiro desportivo aumentou 196% no mesmo período (Figura 1-B) (Estadão, 2022).

Figura 1. Comércio de cartuchos adquiridos por atiradores desportivos e caçadores durante os anos de 2017 a 2022 (A) e número de cartuchos adquiridos por entidades de tiros desportivos (B).



FONTE: Adaptado de Anuário Brasileiro de Segurança Pública (2023).

Como consequência do aumento no comércio de munições, o número de disparos com armas de fogo também cresceu e intensificou a disseminação de elementos tóxicos no ambiente. Esses elementos provêm do propelente, do estojo e da espoleta das munições. A Figura 2 apresenta o esquema de uma munição de arma de fogo.

Figura 2. Estrutura básica de uma munição de arma de fogo.



FONTE: Del-Campo, (2020)

A contaminação por resíduos de arma de fogo afeta a saúde dos seres humanos e do ambiente, atingindo animais, plantas e, principalmente, os organismos do ambiente edáfico. Além disso, a contaminação ambiental por esses resíduos representa uma preocupação dentro do contexto de saúde única, ao abranger os cuidados necessários para garantir a qualidade do ambiente para as pessoas e os animais (G1, 2023 Wallace J S, 2018; BRASIL, 2011).

Os elementos tóxicos causam inúmeras consequências devido à bioacumulação no organismo humano, além do acúmulo em proteínas de origem animal e vegetal destinadas ao consumo. As concentrações elevadas, resultantes de contaminação direta ou indireta, representam um fator relevante que exige atenção especial. O consumo de alimentos contaminados ou a exposição a ambientes poluídos pode causar doenças carcinogênicas, respiratórias e neurológicas na população, além de prejudicar o desenvolvimento de plantas, campos de cultivo e a produção de proteínas comerciais (Angon *et al.*, 2024; Burger; Gochfeld, 2005; Sankhla *et al.*, 2016)

3.2. Resíduos de arma de fogo e contaminantes

Os resíduos de arma de fogo (GSR, do inglês *gunshot residue*) correspondem a partículas geradas durante os disparos, resultantes da ignição da espoleta e da combustão do propelente (Dalby; Butler; Birkett, 2010). Os GSR se dividem em duas categorias: orgânicos e inorgânicos. Os compostos orgânicos se originam de graxas, do propelente ou de outras partes da munição, enquanto os resíduos inorgânicos derivam da espoleta e do propelente.

Entre os compostos que constituem a fração orgânica dos resíduos de pólvora, destacam-se: 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 2,4-dinitrodifenilamina (2,4-DPA), 2,3-dinitrotolueno (2,3-DNT), ftalato de butila, nitroglicerina (NG), RDX (ciclonita), entre outros (Dalby; Butler; Birkett, 2010)(Wallace, 2018).

Em relação à fração inorgânica, os elementos tóxicos encontrados derivam do propelente (cuja composição pode variar conforme o tipo de preparo e o fabricante), da espoleta, do estojo da munição e do próprio cano do armamento. Entre os elementos químicos, destacam-

se, em função de sua toxicidade: níquel (Ni), zinco (Zn), mercúrio (Hg), cromo (Cr), cobre (Cu), antimônio (Sb), arsênio (As) e chumbo (Pb), entre outros (Black; Smith; Roper, 2021; Minzière *et al.*, 2023). A presença de Sb e Pb indica, frequentemente, a contaminação ambiental por GSR.

Esses elementos podem contaminar o solo e os corpos d'água, com potencial para atingir as águas subterrâneas (como lençóis freáticos e aquíferos). Além disso, os GSR podem contaminar a população que reside no entorno dos clubes de tiro, ocasionando riscos à saúde humana e aos ecossistemas (Redouté Minzière *et al.*, 2020; Skordas; Kelepertsis, 2005).

Considerando que os GSR apresentam riscos à saúde humana e ambiental, no contexto da saúde única, se torna essencial a existência de técnicas analíticas capazes de identificar e quantificar os elementos tóxicos provenientes do disparo de arma de fogo em matrizes de interesse ambiental. Entre as técnicas disponíveis, destaca-se a fluorescência de raios-X (XRF).

3.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF).

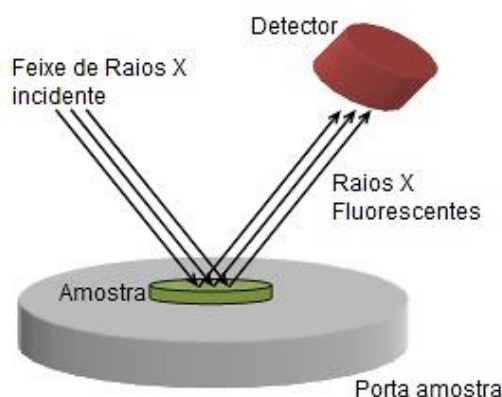
Elementos tóxicos são elementos químicos que, em contato com organismos-teste, em uma determinada concentração, apresenta efeitos nocivos à esta população. Diante da necessidade de métodos eficientes para analisar elementos tóxicos em ambientes contaminados, a técnica de fluorescência de raios-X destaca-se como método analítico não destrutivo e multielementar, aplicável a amostras nos estados líquido e sólido. O XRF dispensa o preparo prévio das amostras e apresenta sensibilidade suficiente para determinar elementos-traço (Silva *et al.*, 2005).

Além disso, o XRF permite a análise de elementos tóxicos em solos, águas residuais, plantas e outras matrizes complexas, abrangendo concentrações na faixa de mg kg^{-1} e $\mu\text{g kg}^{-1}$, desde o silício (Si) até o urânio (U). Atualmente, alguns equipamentos já possibilitam a análise de átomos leves a partir do flúor (Melquiades; Appoloni, 2004; Orsilli; Galli, 2024; Oyedotun, 2018)

O EDXRF consiste principalmente na fonte de ionização, no suporte da amostra e no detector. A fonte de ionização utiliza o raio-X em conjunto com o detector de energia e uma cápsula plástica selada com filme de mylar, proleno ou kapton (dependendo do tipo da amostra analisada e dos elementos estudados) ou de metal. Outros equipamentos, como a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) e a fluorescência de raios X portátil (pXRF, do inglês *portable X-ray fluorescence*), também servem para a determinação multielementar (Schmidt; Autenrieth; Nagisetty, 2024).

A fonte de raio-X emite um feixe de radiação na amostra, que excita os átomos (analitos de interesse) e ejetam um elétron da camada mais interna, gerando uma vacância. Em seguida, outro elétron de uma camada mais externa preenche esse espaço. Dessa forma, ocorre a migração de um elétron da camada externa para a interna, emitindo uma fluorescência característica do átomo de interesse. Logo após, o detector mede a intensidade e a energia da radiação de raio-X emitida pelo átomo excitado (Acquafredda, 2019). O funcionamento do XRF está apresentado na Figura 3.

Figura 3. Funcionamento da análise por XRF.



FONTE: Da Conceição Luiz *et al.* (2014)

Devido à sua versatilidade, ao fácil manuseio e à agilidade na análise de amostras, essa técnica vem sendo amplamente utilizada para quantificar elementos tóxicos em solos (Liu; Peng; Li, 2022).

Além disso, o XRF não exige o uso de solventes nem de produtos químicos, o que minimiza os impactos ambientais relacionados à análise, especialmente quando comparado a técnicas como plasma indutivamente acoplado (ICP) e espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*), que são as técnicas mais utilizadas para analisar elementos tóxicos em solos contaminados (Ferreira *et al.*, 2018, 2018; Oyedotun, 2018; Wilschefski; Baxter, 2019). Desse modo, o XRF também analisa elementos tóxicos em solos com eficiência na detecção de uma ampla faixa de elementos, como Pb, Cd, As, Hg, Cr, Cu e Zn, sendo uma técnica mais “verde”.

O Índice de Procedimento Analítico Verde (GAPI, do inglês *Green Analytical Procedure Index*) e o Índice de Procedimento Analítico Verde Modificado (MoGAPI, do inglês *Modified Green Analytical Procedure Index*) avaliam diversos parâmetros relacionados à sustentabilidade dos métodos analíticos, como a geração de resíduos, o uso de reagentes e solventes tóxicos/atóxicos e a necessidade de preparo de amostras, entre outros. O GAPI e o MoGAPI utilizam um sistema de cores para representar o impacto ambiental de cada etapa, representadas por um pictograma:

- A cor **vermelha** indica elevado impacto ambiental;
- A cor **amarela** corresponde a impacto intermediária; e
- A cor **verde** refere-se a práticas ambientalmente sustentáveis.

Diferente do GAPI, o MoGAPI, além da representação visual dos pictogramas, atribui um valor numérico (score) à avaliação geral do método, permitindo uma análise mais precisa e quantitativa do grau de sustentabilidade dos procedimentos analíticos (Hashim *et al.*, 2024; Jadia; Fulekar, 2008; Mansour; Płotka-Wasyłka; Locatelli, 2024; Płotka-Wasyłka, 2018; Sajid; Płotka-Wasyłka, 2022).

A Figura 4 apresenta o MoGAPI do XRF, comparando-o às técnicas ICP e AAS. Inicialmente, a escala ecológica analítica varia de 0 a 100, sendo 100 o valor mais “verde”. A

coloração dos pictogramas nas cores vermelha, amarela e verde indica o grau de impacto ambiental do método. De acordo com as métricas ambientais (Płotka-Wasyłka, 2022; Mansour; Płotka-Wasyłka; Locatelli, 2024):

- A cor **vermelha** indica o impacto ambiental elevado;
- A cor **amarela** indica impacto intermediário; e
- A cor **verde** indica um método ambientalmente recomendado.

Ao comparar as técnicas, observa-se a mudança na coloração dos pictogramas, que varia da cor vermelha no ICP e no AAS (Figura 4.A) para, em sua maioria, a cor verde no XRF (Figura 4.B). As variações nas cores dos pictogramas indicam que o método XRF é mais sustentável que o ICP e o AAS. Além disso, a escala ecológica aumentou de 56 para 94, respectivamente, corroborando o apelo ambiental pelo uso do XRF.

Figura 4. MoGAPI de comparação entre as técnicas (A) ICP e AAS e (B) XRF.



LEGENDA DOS PICTOGRAMAS: 1 Energia, 2 Riscos ocupacionais, 3 Resíduos, 4. Tratamento de resíduos, 5. Reagentes, 6. Solventes, 7. Materiais, 8. Equipamentos, 9. Tempo, 10. Custo, 11. Informações, 12. Segurança do usuário, 13. Impacto ambiental, 14. Técnicas, 15. Outros.

4. METODOLOGIA

4.1. Solo

As amostragens de solo ocorreram em um clube de tiro localizado na Região Metropolitana do Recife (PE). Foram coletadas amostras em três estandes diferentes, nomeados conforme a localização: SR1, SR2, e SR3. Em cada estande, foram obtidas amostras da camada superficial (0–2 cm), correspondentes à cobertura do solo, nomeadas CS, e amostras a 20 cm de profundidade, utilizando um trado tipo holandês para extrair o material subsuperficial, nomeadas S. Além das amostragens nos estandes, foi coletado um solo controle a aproximadamente 200 m de distância do clube de tiro (amostra CTRL). Assim como as demais, a amostra controle foi obtida tanto na superfície (0–2 cm), nomeada CS, quanto a 20 cm de profundidade, nomeada S. A Figura 5. apresenta a coleta do solo no estande de tiro utilizando um trado holandês.

Figura 5. Coleta do solo utilizando trado holandês.



As amostras, após serem coletadas, foram armazenadas em sacos plásticos hermeticamente fechados e transportadas em isopor até o local de análise. Em seguida, as amostras foram secas ao ar, em temperatura ambiente, e armazenadas em local arejado para análises futuras, conforme orientações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras. Após a secagem, as amostras passaram por peneiramento em malha analítica de 2 mm (CETESB, 2023).

As coletas ocorreram em outubro de 2024. A temperatura ambiente registrou 28 °C, com umidade relativa do ar de 66% e precipitação de 25,4 mm. A temperatura média para o mês de outubro naquele ano foi de 25,3 °C, com máximas de 29 °C e mínimas de 22,8 °C, precipitação total de 42 mm e umidade relativa entre 65% e 95% (Recife, 2024; INMET, 2025).

As amostras de solo foram caracterizadas quanto aos seguintes atributos químicos: matéria seca (DM), pH, eletrocondutividade (EC), matéria orgânica (OM), frações granulométricas e classe textural.

4.1.1. *Matéria seca (DM)*

Um cadinho de porcelana vazio foi levado à estufa a (105 ± 5) °C durante 24 h para a determinação da tara. Em seguida, a amostra foi retirada do cadinho da estufa e colocado em um dessecador com sistema fechado pressurizado até atingir a temperatura ambiente. Depois, a massa do cadinho vazio foi determinada. Posteriormente, adicionou-se 1 g de amostra de solo ao cadinho, com precisão de 0,1 mg. A amostra foi aquecida em estufa a (105 ± 5) °C por 24 horas ou até atingir massa constante. Em seguida, o cadinho foi resfriado em um dessecador em sistema pressurizado até atingir a temperatura ambiente. Por fim, a massa final do cadinho com a matéria seca foi pesada (ISO, 1993).

4.1.2. pH

Para determinar o pH, foram adicionados 5 mL de solo e 25 mL de uma solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na razão 1:5 (v/v), a um erlenmeyer de 100 mL. Em seguida, a solução foi agitada em agitador magnético em baixa rotação por 60 min. Após repouso de 60 min, a equipe determinou o pH da amostra utilizando um pHmetro Quimis, modelo Q400AS (São Paulo, Brasil) (ISO, 2021).

4.1.3. Eletrocondutividade (EC)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 20 g de amostra de solo e 100 mL de solução de KCl na razão 1:5 (m/v). A amostra foi agitada em mesa agitadora orbital, em velocidade suficiente para manter o material em suspensão, durante 30 min. Em seguida, as amostras foram filtradas em sistema pressurizado, utilizando papel filtro. A condutividade elétrica (EC) foi determinada por meio de um condutivímetro Tecnal, modelo TEC-4MP (Piracicaba, Brasil). As análises utilizaram soluções padrão de KCl com concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (ISO, 1994).

4.1.4. Matéria orgânica (OM)

Para determinar a tara, um cadinho de porcelana vazio foi levado à mufla a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Em seguida, o cadinho foi retirado da mufla e colocado em dessecador com sistema pressurizado até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada 1 g de amostra de solo ao cadinho, com precisão de 0,1 mg, e aquecida na mufla a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h ou até atingir massa constante. Após esse período, o cadinho foi resfriado em dessecador com sistema pressurizado até a temperatura ambiente. Por fim, a massa final do cadinho contendo as cinzas foi determinada e assim foi calculado o teor de matéria orgânica por gravimetria (NEN,2013).

4.1.5. Frações granulométricas

A determinação das frações granulométricas (argila, silte e areia) foi dividida em três etapas, descritas a seguir (Embrapa *et al.*, 2017):

- a. **Argila:** 50 g de solo, 25 mL de uma mistura de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$) $0,3504 \text{ mol L}^{-1}$ e carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1498 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mL de água deionizada foram adicionados em uma garrafa do tipo Wagner de 500 mL. Uma amostra controle também foi analisada utilizando um solo de referência. Ambas as garrafas foram levadas ao agitador do tipo Wagner sob agitação de 50 rpm durante 16 h. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma proveta de 1 L e completadas com água destilada. As suspensões repousaram por 24 h e, em seguida, foi adicionado ao sistema um densímetro. O teor de argila foi determinado pela variação da densidade com o tempo.
- b. **Areia:** O solo contido na proveta foi peneirado em uma malha de 0,053 mm e lavado exaustivamente com água deionizada. O material retido na peneira foi coletado e aquecido em estufa por 24 h, em um cadinho de porcelana. O teor de areia total foi determinado por gravimetria.
- c. **Silte:** A determinação do teor silte foi calculada pela diferença entre as quantidades de argila e de areia.

4.3.1. Fator de enriquecimento (FE)

O FE foi calculado por meio da razão entre a concentração do elemento tóxico e o teor de ferro no solo e, em seguida, normalizado pelos dados da amostra controle (Equação 1).

$$FE = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{Fe}}\right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{C_i}{C_{Fe}}\right)_{\text{controle}}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: C_i é a concentração do metal

C_{Fe} é a concentração do ferro

Os resultados de FE indicam o grau de contaminação do solo, via enriquecimento. Os valores de FE podem ser classificados em:

- FE < 2: baixa contaminação;
- 2 < FE < 5: contaminação moderada;
- 5 < FE < 20: contaminação significativa;
- 20 < FE < 40: contaminação muito elevada; e
- FE > 40: contaminação extrema.

4.3.2. Índice geoacumulativo (I_{geo})

O I_{geo} foi calculado para determinar o grau de acumulação dos elementos tóxicos no solo. O I_{geo} foi calculado pela razão entre a concentração do metal no solo em comparação com o teor na amostra controle, ajustado por um fator de correção para variações naturais (Equação 2).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5C_{CTRL}} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: C_i é concentração do elemento tóxico

C_{CTRL} é a concentração do elemento toxico no controle.

O fator 1,5 é utilizado para compensar as variações naturais nos níveis de referência.

Os valores de I_{geo} podem ser classificados em:

- $I_{geo} < 0$: não contaminado;
- $0 < I_{geo} < 1$: de não contaminado a moderadamente contaminado;
- $1 < I_{geo} < 2$: moderadamente contaminado;
- $2 < I_{geo} < 3$: de moderadamente a fortemente contaminado;
- $3 < I_{geo} < 4$: fortemente contaminado;

- $4 < I_{geo} < 5$: de fortemente a extremamente contaminado;
- $I_{geo} > 5$: extremamente contaminado.

4.3.3. Índice de Carga de Poluição (PLI)

O índice de carga de poluição (PLI, do inglês *Pollution Load Index*) é um índice multi-elemento utilizado para avaliar a extensão da poluição por elementos, permitindo uma avaliação integrada do nível de contaminação ambiental (Fural *et al.*, 2020). O PLI foi calculado conforme a Equação 3.

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times \dots \times FC_n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: FC_i é o fator de contaminação relativo a cada elemento; e
 n é o número total de elementos analisados.

Os fatores de contaminação (FC) foram calculado utilizando a Equação 4.

$$FC = \left(\frac{C_i}{C_{CTRL}} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: C_i é concentração do elemento tóxico
 C_{CTRL} é a concentração do elemento tóxico no controle.

Os valores de PLI podem ser classificados em:

- $PLI < 1$: não poluído;
- $1 < PLI < 2$: de não-poluído a moderadamente poluído;
- $2 < PLI < 3$: moderadamente poluído;
- $3 < PLI < 4$: de moderadamente a altamente poluído;
- $PLI > 4$: altamente poluído.

4.3.4. Índice Combinado de Poluição (CPI)

O CPI é um índice que indica a gravidade da contaminação por elementos tóxicos, considerando a contribuição conjunta dos demais elementos presentes na amostra (Mirza *et al.*, 2019) (Equação 5).

$$CPI = \sum_{m=1}^n \frac{FC_i}{n} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: FC_i é o fator de contaminação para o elemento tóxico; e

n é o número total de elementos tóxicos analisados.

Os valores de CPI podem ser classificados em:

- CPI < 1: ausência de poluição; e
- CPI \geq 1: poluição por elemento tóxico.

4.4. Análise estatísticas

Inicialmente, os dados foram testados para normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (teste de Bartellett) em $p < 0,05$ e $n = 3$. Os dados paramétricos e homocedásticos foram comparados por ANOVA bootstrap one-way e as diferenças entre as médias foram avaliadas usando o teste de Duncan (MRT). Dados não-paramétricos e heterocedásticos foram comparados usando o teste de Kruskal-Wallis e as diferenças entre as medianas foram avaliadas pelo teste de Dunn. O software IBM SPSS v. 20 foi utilizado na análise dos dados.

4.4.1. Análise das componentes principais (PCA)

A PCA teve como objetivo reduzir a dimensionalidade dos dados e identificar padrões de correlação entre as variáveis ambientais. Foram utilizadas as concentrações dos elementos, os índices ambientais, como fator de enriquecimento (FE), índice geoacumulativo (Igeo), fator de contaminação (FC), índice de carga de poluição (PLI) e índice combinado de poluição (CPI), além de pH, eletrocondutividade (EC), porcentagem de matéria orgânica (%MO) e porcentagens de areia, silte e argila. Os dados passaram por normalização utilizando o método *Z-score*, que consiste em centralizar as variáveis pela média e dividir pelo desvio padrão, garantindo que todas as variáveis contribuíssem igualmente para a análise, independentemente das unidades ou escalas originais. O software estatístico R (versão 2022.12.0) (R Core Team, 2022) foi utilizado na elaboração da PCA.

4.4.2. Mapas de calor

Os mapas de calor foram elaborados utilizando as mesmas variáveis aplicadas na PCA: concentrações dos elementos, índices ambientais (FE, Igeo, FC, PLI e CPI) e os valores de pH, EC e OM. Antes da visualização, os dados foram padronizados por meio da normalização *Z-score*, garantindo comparabilidade entre as variáveis com diferentes unidades e escalas. O software estatístico R (versão 2022.12.0) (R Core Team, 2022) foi utilizado na elaboração dos mapas de calor.

4.5. Procedimento laboratorial

Os procedimentos laboratoriais realizados durante a amostragem, o preparo de amostras e as análises químicas seguiram, quando cabíveis, a NBR ISO/IEC 17025:2017 (Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração) e os princípios das Boas Práticas de Laboratório (BPL), com o objetivo de garantir a rastreabilidade e o gerenciamento da qualidade, agregando valor e credibilidade aos resultados obtidos (NBR, 2017) (Boas práticas de laboratório-BPL, 2018).

4.6. Gerenciamento e tratamento dos resíduos gerados

Todos os resíduos gerados durante o desenvolvimento deste trabalho foram coletados, devidamente armazenados e enviados ao setor institucional responsável pela destinação final. Os resíduos receberam acondicionamento, rotulagem, armazenamento e tratamento conforme as normas e procedimentos adotados pelo DQ/UFRPE. O Departamento de Logística (DELOGS) da UFRPE ficou responsável pela coleta e disposição final dos resíduos.

4.7. Aderência aos ODS

Este trabalho aderiu ao ODS 15 (Vida Terrestre). A análise dos solos contaminados por elementos tóxicos provenientes dos disparos de arma de fogo em clubes de tiro pode fornecer informações importantes para a elaboração de políticas públicas no âmbito da saúde única, além de preservar a biodiversidade nos ecossistemas terrestre e edáfico. Além disso, o Laboratório de Química Ambiental (LQA/UFRPE), onde este trabalho foi realizado, possui o Selo ODS Educação da Fundação Selo Social.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do solo

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização das amostras de solo.

Tabela 1. Caracterização química das amostras de solo controle (CTRL) e dos solos coletados nos estandes de tiro (SR) (cálculos com base no peso seco, n = 3, p < 0,05).

	CTRL		SR1		SR2		SR3	
	CS	S	CS	S	CS	S	CS	S
DM (%)	97,15b	90,43a	99,54b	97,92b	99,26b	98,53b	99,01b	99,19b
pH	5,60a	6,47ab	7,14b	7,53b	7,38b	10,27c	9,47c	9,84c
EC (mS m⁻¹)	0,93ab	0,93ab	0,96b	0,93ab	0,96b	0,87a	0,93ab	0,90ab
OM (%)	2,93b	4,00cd	1,36a	4,82d	2,54b	2,39b	2,43b	2,73bc
Frações granulométricas								
Argila	14,17	16,33	6,02	10,00	6,03	6,14	6,07	12,17
Silte	29,60	43,31	22,12	44,01	20,19	18,71	21,75	36,25
Areia	56,23	40,36	71,86	45,99	73,78	75,15	72,18	51,58
Classe textural	Fr.-Arenoso	Fr.-A.S.A	Fr.-Arenoso	Fr.-A.S.A	Fr.-Arenoso	Fr.-Arenoso	Fr.-Arenoso	Fr.-A.S.A.

LEGENDA: amostra controle (CTRL), estande de tiro (SR), cobertura do solo (CS), solo (S), matéria seca (DM), eletrocondutividade (EC), matéria orgânica (MO).

Valores na mesma linha seguidos da mesma letra não apresentam diferenças significativas de acordo com a ANOVA One Way e Teste de Duncan (n = 3, p < 0,05)

A análise do pH indicou que o solo controle (CTRL/CS = 5,60 e CTRL/S = 6,47) possui valores menores que as amostras SR (pH = 7,14-10,27). As diferenças nos valores de pH são atribuídas à uma camada de concreto na superfície do solo, o qual possui caráter alcalino (10,5-13,0) (Behnood; Van Tittelboom; De Belie, (2016)

Valores elevados de pH afetam a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos tóxicos no solo. Em meio alcalino, os íons tendem a permanecer na forma de hidróxidos e/ou óxidos, reduzindo a lixiviação do elemento para águas subterrâneas e superficiais; além de aumentar a concentração no solo. A retenção dos elementos tóxicos no solo, a longo prazo, é um problema ambiental. As mudanças nas condições ambientais, como a diminuição no pH podem disponibilizar o elemento em uma forma iônica, aumentando o risco de contaminação (Cui *et al.*, 2024; Król; Mizerna; Bożym, 2020)

A amostra CTRL/S possui o maior teor de OM (4%), seguido pelas amostras SR2/S (2,39%) e SR3/S (2,73%). A análise granulométrica indicou que a fração areia predominou em todas as amostras, principalmente nas frações CS, com valores superiores a 70% em SR1, SR2 e SR3. Solos arenosos apresentam maior permeabilidade e menor capacidade de retenção hídrica e de nutrientes e os percentuais de argila variaram entre 6,03-16,33% e de silte 18,71-44,01% (Donagemma *et al.*, 2016).

A classificação textural indicou uma transição das classes franco-arenosas na fração CS para franco-argilo-siltosas na fração S nas mesmas amostras, indicando uma alteração na granulometria, com potencial para influenciar as propriedades físicas, químicas, físico-químicas e biológicas do solo (Mentges *et al.*, 2016).

5.2. Elementos tóxicos em solo do clube de tiro

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise por XRF da amostra controle (CTRL) e dos estandes de tiro (SR), nas frações CS e S, para a determinação e quantificação dos elementos tóxicos.

Tabela 2 Determinação dos elementos tóxicos nas amostras de solo de clube de tiro (SR) e controle (CTRL) via XRF.

Amostras	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
CTRL/CS	19,00	79,90	< LOD	2,50	11,18	0,357	< LOD	< LOD	78,44
CTRL/S	49,40	190,60	8,10	6,30	33,03	< LOD	< LOD	0,22	78,60
SR1/CS	355,40	1447,00	10,11	15,75	99,32	< LOD	< LOD	20,53	1149,43
SR1/S	128,80	476,01	17,73	7,60	60,60	< LOD	< LOD	2,80	209,74
SR2/CS	3072,50	10929,00	27,15	62,60	339,20	< LOD	0,20	58,929	1929,13
SR2/S	1692,23	5765,50	62,00	42,52	276,00	< LOD	0,22	13,554	420,20
SR3/CS	2208,00	7592,30	19,10	55,55	343,30	< LOD	0,13	89,40	2763,80
SR3/S	429,30	1620,70	14,31	17,80	88,62	0,45	< LOD	1,768	101,01

LEGENDA: amostra controle (CTRL), estande de tiro (SR), cobertura do solo (CS), solo (S); LD: Cd = 0,05 mg kg⁻¹; As = 0,2 mg kg⁻¹; Ni = 1 mg kg⁻¹; Sb = 0,07 mg kg⁻¹

Os teores de elementos tóxicos determinados nos solos dos estandes de tiro (SR1, SR2 e SR3), comparados ao controle, evidenciam a contaminação do solo associada ao disparo de arma de fogo.

As concentrações de Pb nas na camada SR3/CS (2763,77 mg kg⁻¹) foram superiores ao encontrado no CTRL (~78 mg kg⁻¹). O teor de Pb é associado à composição das munições, em que a fragmentação do propelente e a deposição na superfície do solo. A diminuição dos teores de Pb no perfil do solo (S) indica a mobilidade limitada do metal, exceto na amostra SR2/S.

O Sb, frequentemente encontrado nas munições, seguiu a tendência observada no Pb, com maiores concentrações em SR3/CS (89,36 mg kg⁻¹) e uma diminuição no perfil do solo.

As concentrações de Cd foram menores na maioria das amostras(abaixo do LOD 0,05 mg kg⁻¹), com exceção de SR2/S, indicando possível contaminação eventual.

As amostras SR apresentaram teores maiores de Zn, Cu e Ni na superfícies, porém com uma menor variação na comparação com o perfil do solo, sugerindo uma mobilidade moderada destes metais. Por outro lado, Mn e o Cr apresentaram concentrações mais elevadas. Apesar do Mn tenha origem natural, o aumento no teor Cr, principalmente em SR2/CS (3072 mg kg⁻¹), indica contaminação por resíduos de arma de fogo.

Diversos estudos na literatura reportaram resultados semelhantes aos obtidos neste estudo (Busby *et al.*, 2020; Clarke *et al.*, 2020; Visconti *et al.*, 2025).

Visconti *et al.* (2025) estudou um solo contaminado por resíduos de arma de fogo e reportou uma contaminação com 5000 mg kg⁻¹ de Pb e 100 mg kg⁻¹ de Sb. Clarke *et al.* (2020) estudou um solo com 41.79 mg kg⁻¹ de Cr, 142.65 mg kg⁻¹ de Mn, 339.099,60 mg kg⁻¹ de Pb. Busby *et al.*, (2020) analisou um solo com 4650 mg kg⁻¹ de Pb, 74.2 mg kg⁻¹ de Zn. Esses estudos indicam que as áreas utilizadas para o tiro desportivo possuem elevada contaminação ambiental por elementos tóxicos.

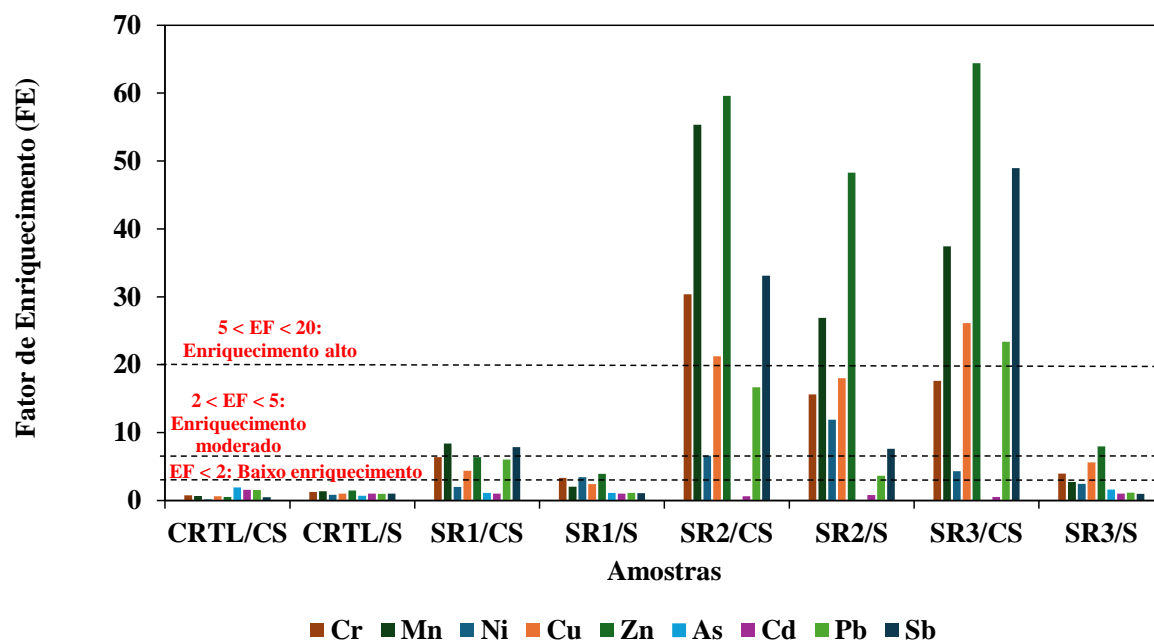
5.3. Índices de Contaminação ambiental

O índices de contaminação ambiental (FE, I_{geo}, FC, PLI e CPI) corroboram com os resultados da seção 5.2 e reforçam a necessidade de ações de visem mitigar os impactos causados pelos resíduos de arma de fogo.

5.3.1. Fator de Enriquecimento (FE)

A Figura 7 apresenta os valores de FE (Apêndice A.1) para os elementos Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb e Pb (Tabela 2)

Figura 7. Fator de Enriquecimento (FE) para os elementos: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Sb no solo de clubes de tiro (amostras SR) e controle (CTRL).



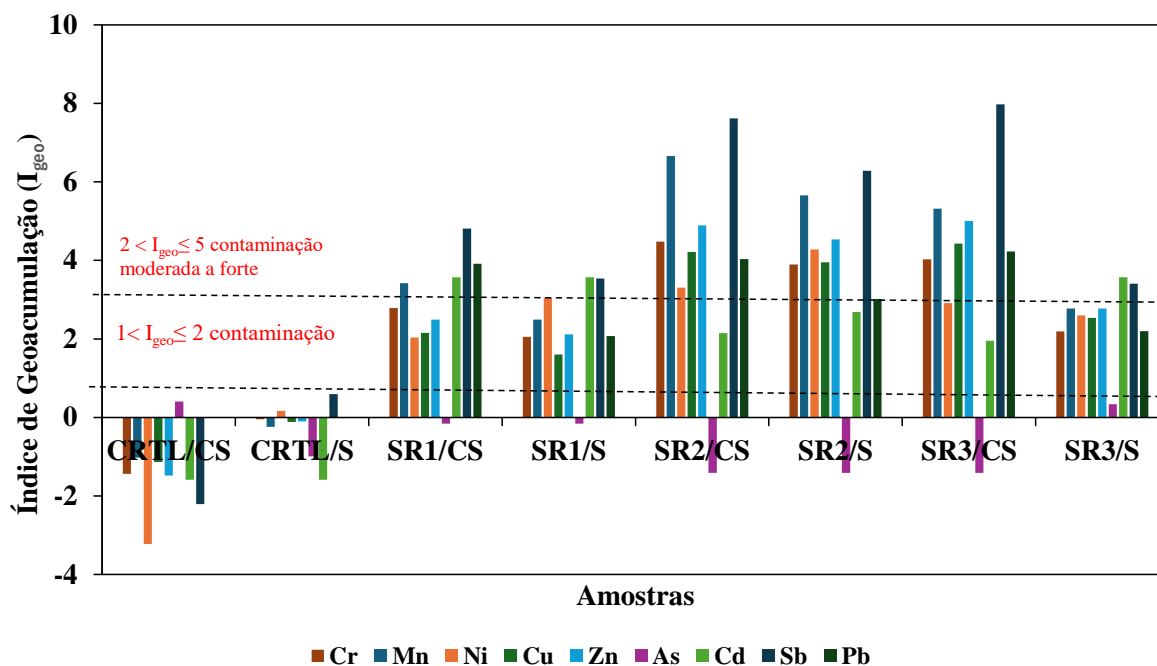
O fator de enriquecimento, quando comparado às amostras CTRL e SR, evidenciou uma baixa contaminação para as amostras CTRL/CS e CTRL/S. As amostras SR2/CS, SR2/S, SR3/CS foram classificadas como um enriquecimento alto e, nas amostras SR1/CS, SR1/S e SR3/S, e um enriquecimento moderado. Estes resultados reforçam que as amostras controle (CTRL) apresentaram níveis naturais dos elementos químicos, sem presença de contaminantes derivados do estande de tiro.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado utilizando o teor de Fe como elemento normalizador, devido à sua abundância e estabilidade no ambiente (Norani *et al.*, 2023). O uso do Fe determinado na amostra controle visa refletir com maior fidelidade as características naturais da área estudada, evitando distorções que podem surgir com a utilização de valores médios da crosta terrestre, os quais nem sempre são representativos da geologia local (Fural; Kükrer; Cürebal, 2020).

5.3.2. Índice geoacumulativo (I_{geo})

Os valores de I_{geo} calculados para os elementos tóxicos determinados nas amostras de solo (Apêndice A.2) estão apresentados na Figura 8.

Figura 8. Índice geoacumulativo (I_{geo}) dos elementos Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Sb nas amostras de solo provenientes de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL).



O I_{geo} indicou uma contaminação nas amostras SR, principalmente na fração CS. Valores de I_{geo} superiores a 4 são classificados como fortemente a extremamente poluídos. Os maiores valores de I_{geo} foram calculados para o Pb em SR2/CS (4,04) e SR3/CS (4,23), reforçando o acúmulo significativo de Pb no solo, característico da deposição direta e contínua de resíduos provenientes das munições.

Para o Sb, os valores de I_{geo} variaram entre 7,62 (SR2/CS) e 7,98 (SR3/CS), se situando na faixa de contaminação extrema (I_{geo} entre 6 e 10). Esses resultados indicam que a prática do tiro desportivo eleva consideravelmente os teores de Sb no ambiente. O Sb é amplamente utilizado como componente de espoletas e iniciadores em cartuchos de munição, o que justifica sua alta concentração nas amostras analisadas (Zeichner, 2017).

Além do Pb e do Sb, outros elementos também apresentaram valores elevados de I_{geo} , como o Cr e o Ni, especialmente nas amostras SR2/CS e SR2/S, respectivamente. O valor de I_{geo} para o Cr em SR2/CS foi 4,48, enquanto para o Ni em SR2/S foi 4,28, classificando esses solos como fortemente poluídos.

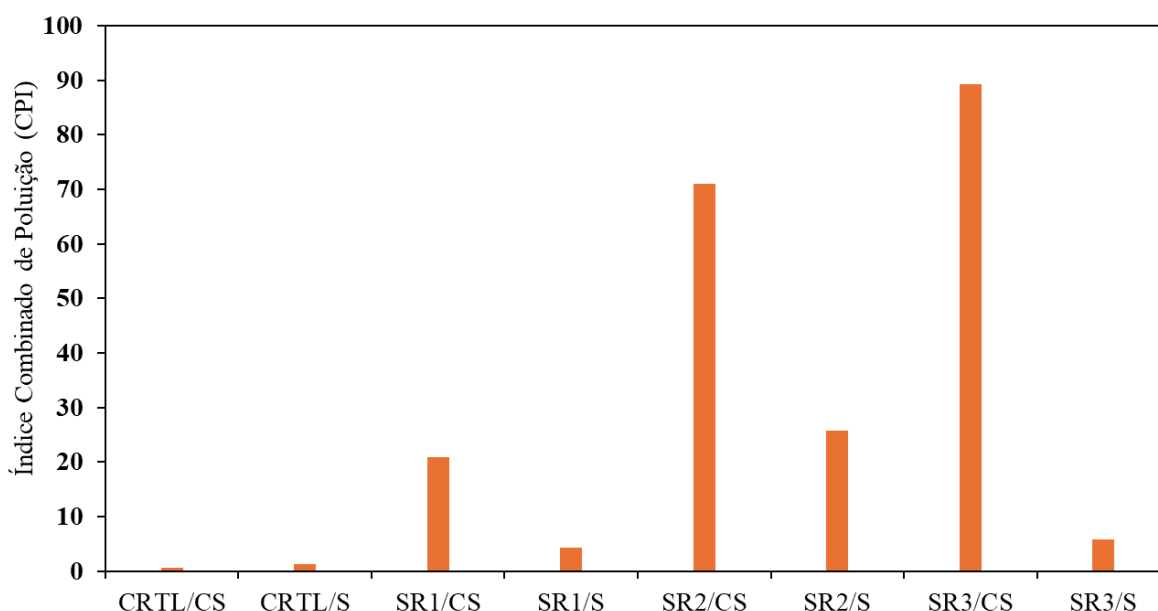
A aplicação do I_{geo} evidenciou diferenças entre os locais de prática de tiro (amostras SR1, SR2 e SR3) e as amostras controle (CTRL/CS e CTRL/S). Os valores de I_{geo} nas amostras controle ficaram abaixo de zero, o que indicou ausência de contaminação. O índice demonstrou potencial como indicador ambiental para identificar áreas críticas que exigem atenção.

Os valores elevados de I_{geo} nas amostras SR confirmaram a influência da prática de tiro desportivo na composição do solo e destacaram a necessidade de ações voltadas ao monitoramento e ao manejo ambiental em clubes de tiro.

5.3.3. Índice Combinado de Poluição (CPI)

Os valores do CPI, obtidos a partir dos fatores de concentração (FC) calculados para os elementos tóxicos determinados nas amostras de solo (Apêndices A.3 e A.4), estão apresentados na Figura 9.

Figura 9. Índice Combinado de Poluição (CPI) calculado para os elementos tóxicos presentes nas amostras de solo de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL), representando o grau geral de contaminação ambiental.



O cálculo do CPI permitiu determinar o nível médio de contaminação por elementos tóxicos no solo, com base na contribuição de todos os elementos analisados. As amostras CTRL/CS e CTRL/S apresentaram valores de CPI de 0,68 e 1,31, respectivamente. Esses resultados ficaram abaixo dos valores observados nas amostras SR e confirmaram uma presença mínima de poluição nas áreas de controle.

As amostras SR apresentaram valores de CPI significativamente mais elevados, atribuídos principalmente à presença de Sb e Pb. No perfil do solo, a amostra SR1/S registrou um CPI de 4,35, enquanto a amostra da superfície (SR1/CS) atingiu 20,93, o que evidenciou um acúmulo desses elementos na camada superficial.

A amostra SR2/CS apresentou um CPI de 70,94, o que caracterizou um nível crítico de contaminação. A SR2/S também evidenciou um valor elevado (25,71), o que confirmou que a poluição afetou camadas mais profundas do solo.

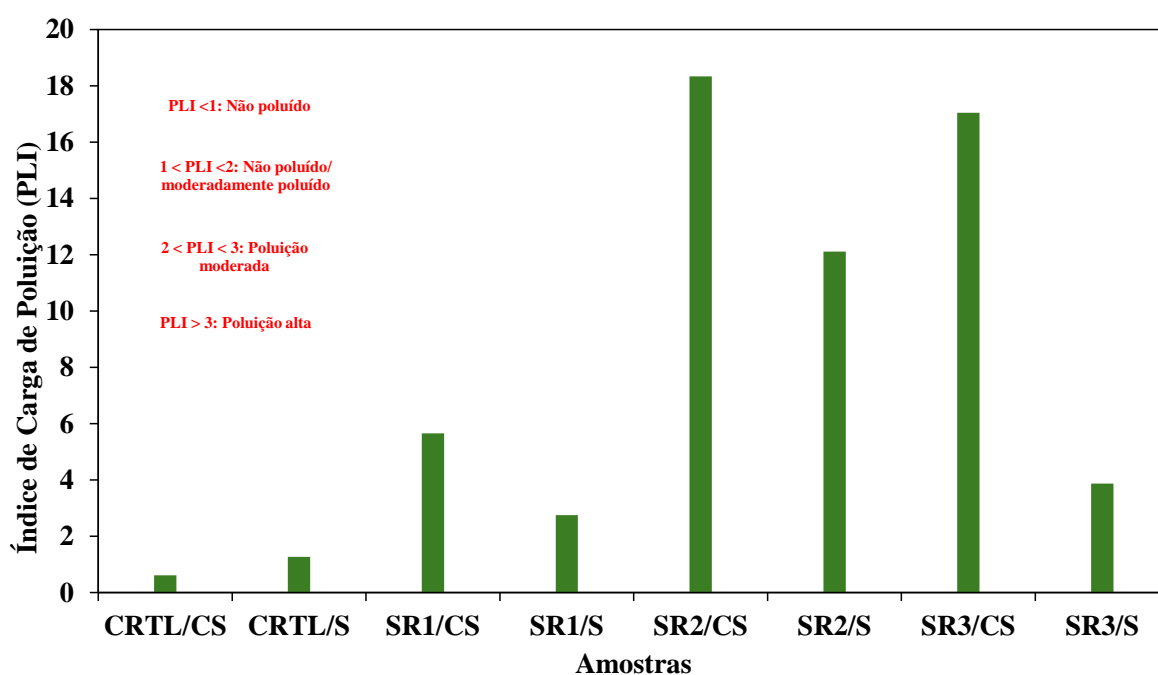
As amostras da SR3 também apresentaram altos níveis de poluição. A SR3/CS obteve o maior CPI entre todas as amostras (89,29), com destaque para o Sb, que sozinho representou um risco ambiental elevado. Apesar de apresentar um valor inferior (5,75), a SR3/S manteve um grau relevante de contaminação.

Esses resultados comprovaram que os solos das áreas de tiro analisadas continham múltiplos elementos tóxicos em concentrações muito superiores às das amostras controle e acima do limite considerado seguro ($CPI < 1$).

5.3.4. Índice de Carga de Poluição (PLI)

Os valores de PLI calculados para os elementos tóxicos determinados nas amostras de solo estão apresentados na Figura 10.

Figura 10. Índice de Carga de Poluição (PLI) das amostras de solo de clubes de tiro (SR) e áreas de controle (CTRL), indicando o nível global de contaminação por metais pesados.



Os valores de PLI, calculados a partir dos valores de FC (Apêndice A.3), reforçaram a tendência observada no CPI. As amostras CTRL/CS e CTRL/S apresentaram valores de PLI de 0,61 e 1,26, respectivamente. Esses resultados mostraram que o solo controle se manteve preservado ou minimamente contaminado. Os valores ficaram muito próximos do limite inferior ($PLI = 1$), o que confirmou o uso adequado da amostra CTRL como referência.

As amostras SR1/CS e SR1/S atingiram valores de PLI de 5,65 e 2,75, respectivamente. A SR1/CS foi classificada como altamente poluída, enquanto a SR1/S se enquadrou entre moderadamente e altamente poluída, demonstrando que a superfície esteve mais contaminada que o perfil do solo.

A amostra SR2/CS registrou um PLI de 18,34, o que caracterizou um solo fortemente contaminado, com valor significativamente superior ao limite de 5. A SR2/S obteve um PLI de 12,11 e manteve a mesma classificação, confirmando a intensa carga poluidora no solo dos clubes de tiro desportivo.

Em seguida, a amostra SR3/CS alcançou um PLI de 17,04 e foi classificada como altamente poluída, influenciada pela elevada concentração de Sb. A amostra SR3/S, embora com um PLI inferior (3,87), ainda revelou um solo de moderadamente a altamente poluído.

De forma geral, os valores de PLI confirmaram os dados do CPI ao evidenciar, não apenas a presença de múltiplos contaminantes, mas também a intensidade do impacto ambiental nos solos analisados, especialmente nas amostras da superfície dos estandes de tiro.

A compatibilidade entre os índices FE, Igeo, PLI e CPI confirmou que os estandes de tiro, principalmente nas camadas superficiais dos solos SR2 e SR3, permaneceram severamente contaminados por elementos tóxicos provenientes da prática do tiro desportivo.

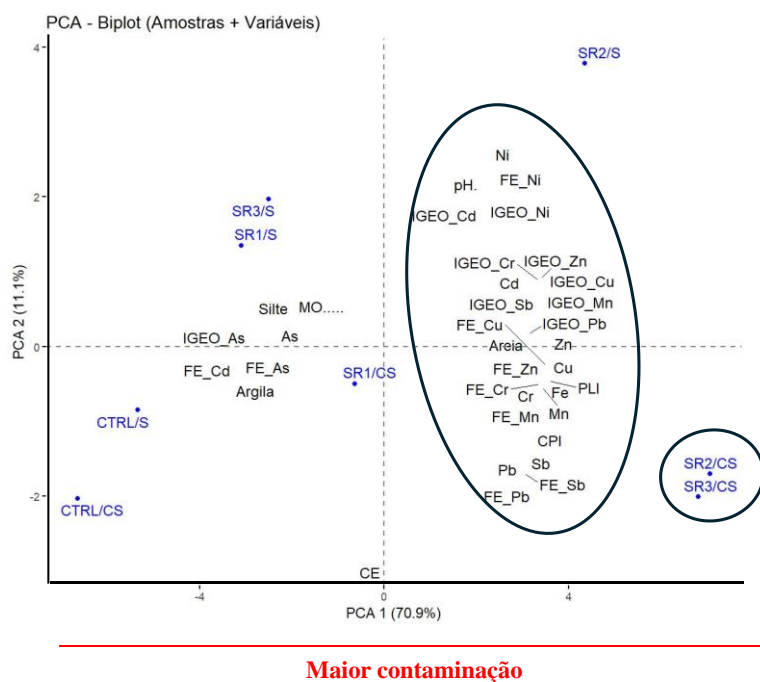
Os resultados apontaram que o acúmulo de resíduos de armas de fogo ocorreu na camada superficial do solo (CS), quando comparada com o perfil do solo (S), devido a mobilidade reduzida para a maioria dos elementos, com exceção dos elementos Ni e Cd.

5.4. Análises estatísticas

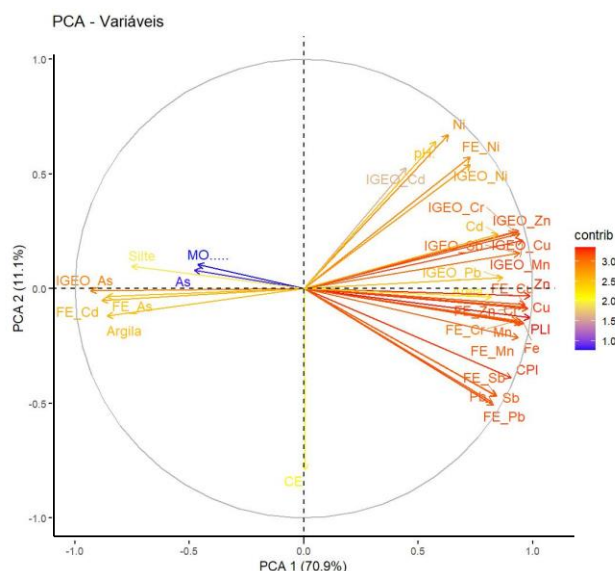
5.4.1. Análise dos Componentes Principais (PCA)

A Figura 11 apresenta a PCA utilizada na exploração das relações entre as amostras e os parâmetros químicos analisados.

Figura 11. Análise de Componentes Principais (PCA), com o *biplot* das amostras e variáveis (A) e os vetores das variáveis (índices de contaminação, pH, CE, MO e os teores de areia, silte e argila), indicando suas contribuições para os componentes principais. A escala de cores varia de azul (menor contribuição) a vermelho (maior contribuição), com valores entre 1-3 (B).



(A)



(B)

O gráfico *biplot* resultante (Figura 11.A) mostrou a distribuição das amostras (em azul) e das variáveis (em preto) nos dois primeiros componentes principais. Esses componentes explicaram juntos 82% da variância total, com 70,9% pelo PC1 e 11,1% pelo PC2.

O PC1 representou um gradiente de contaminação por elementos tóxicos, apresentando forte correlação positiva com Pb, Sb, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd e seus respectivos índices (FE, Igeo, CF, PLI e CPI). Essa associação indicou que o PC1 refletiu a intensidade da contaminação do solo por resíduos de arma de fogo. As amostras SR2/CS, SR3/CS e SR2/S se associaram fortemente a esse componente, indicando alta carga de contaminação nessas amostras e destacando-as como as mais críticas.

O PC2 evidenciou correlação positiva com As, seus índices (EF_{As}, PI_{As}, Igeo_{As}) e MO. A amostra SR3/S se destacou nesse eixo, indicando maior concentração de As no perfil do solo, possivelmente influenciada pela retenção na matéria orgânica, o que sugere uma origem distinta da contaminação agrupada no PC1. As amostras controle (CTRL/CS, CTRL/S) e SR1/S localizaram-se em quadrantes opostos aos das variáveis indicadoras de contaminação, evidenciando baixos níveis de elementos tóxicos e seus índices.

A análise dos vetores das variáveis (Figura 11.B) reforçou que os metais Pb, Sb, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd e Ni, juntamente com seus índices geoquímicos, tiveram as maiores contribuições para o PC1, se destacando como principais indicadores da contaminação por resíduos de arma de fogo. Além disso, o As e a matéria orgânica contribuíram significativamente para o PC2, sugerindo acúmulo e menor mobilidade desses elementos. Parâmetros como condutividade elétrica (CE) e pH apresentaram contribuições moderadas a baixas para ambos os componentes, indicando que, embora relevantes para a caracterização e mobilidade dos elementos, não foram determinantes na variabilidade entre as amostras desse conjunto.

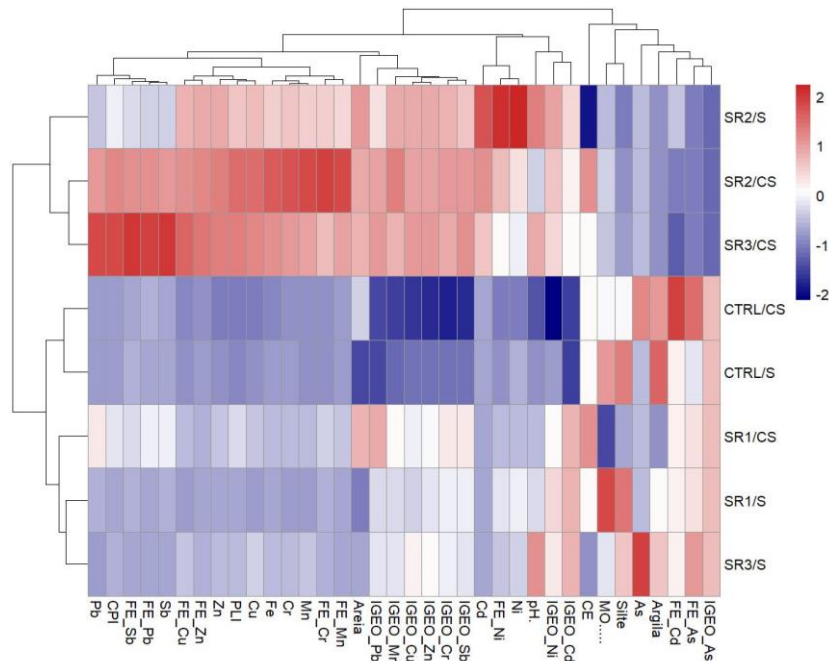
Por fim, a PCA revelou dois perfis distintos: um relacionado à contaminação por resíduos de arma de fogo e outro associado ao comportamento específico do As, possivelmente influenciado por fatores naturais ou pela interação com a matéria orgânica. No gráfico da PCA, foi observado uma tendência de crescimento da esquerda para a direita. Esses resultados são

essenciais para direcionar o monitoramento ambiental e a elaboração de estratégias de mitigação nas áreas estudadas.

5.4.2. Mapa de calor com agrupamentos

A Figura 12 apresenta o mapa de calor com agrupamento na análise das relações entre as amostras e as variáveis analisadas.

Figura 12. Mapa de calor com agrupamento hierárquico das amostras e variáveis, mostrando a intensidade relativa dos elementos índices por *Z-score*. Vermelho indica valores altos; azul, valores baixos.



LEGENDA: FE Fator de enriquecimento, CE à Condutividade Elétrica, IP ao Índice de Poluição, e Igeo ao Índice Geoacumulativo. Matéria Orgânica (OM). As demais siglas correspondem aos elementos químicos analisados nas amostras.

O mapa de calor complementou a análise da PCA permite a visualização da intensidade relativa das variáveis entre as amostras, com base na padronização pelo *Z-score*. O gráfico evidenciou padrões consistentes de agrupamento tanto das amostras quanto das variáveis, conforme indicado pelo dendrograma (Figura 12). O agrupamento observado no mapa de calor alinhou-se aos resultados da PCA, reforçando a confiabilidade da análise ao mostrar grupos de amostras similares em ambas as abordagens.

As variáveis associadas a Ni, Cd, Cu, Zn e Cr influenciaram significativamente o primeiro componente principal (PC1) e determinaram a separação das amostras. O mapa de calor confirmou essa influência ao exibir padrões distintos de coloração vermelha nas amostras mais impactadas, indicando valores padronizados elevados.

A PCA apontou forte associação das amostras SR2/CS, SR2/S e SR3/CS com o PC1, o que refletiu altos teores de Pb, Sb, Cu, Zn, Cr, Mn, Ni e Cd, além de índices geoquímicos elevados (FE, Igeo, PLI e CPI). O mapa de calor reforçou esse padrão ao exibir coloração vermelha intensa para esses parâmetros nas mesmas amostras. Apesar da predominância da

contaminação nas amostras superficiais, a amostra SR2/S, coletada em profundidade, também evidenciou altos valores de Ni e Cd, o que a posicionou nos valores positivos do PC1.

A amostra SR3/S se destacou pelos altos valores de As, EF_As, PI_As, Igeo_As e teor de matéria orgânica (MO), o que justificou sua coloração vermelha nos mesmos parâmetros e sua separação negativa em PC1.

Por outro lado, as amostras CTRL/S, CTRL/CS, SR1/CS e SR1/S ocuparam os quadrantes negativos de PC1 e PC2. Essas amostras apresentaram tonalidades azuladas no mapa de calor, o que indicou baixos valores padronizados (*Z-score*) e ausência ou baixa presença de resíduos metálicos.

Os metais Pb e Sb se agruparam com variáveis relacionadas à contaminação por resíduos de disparos, reforçando a interpretação da PCA. Ambos os elementos apresentaram comportamento similar e ocorreram simultaneamente nas áreas mais impactadas.

A integração da PCA com o mapa de calor permitiu uma interpretação mais ampla dos dados, ao combinar análises multivariadas e visualização gráfica. Essa abordagem facilitou a compreensão da distribuição dos elementos metálicos e dos resíduos de disparos nas amostras, se mostrando útil para o monitoramento ambiental em áreas de atividade de tiro.

6. CONCLUSÃO

É possível avaliar o efeito da prática de tiro desportivo nas características químicas de solos contaminados com resíduos de arma de fogo a partir da metodologia proposta neste estudo. Atributos químicos como o pH e o teor de OM variaram entre as amostras analisadas, além da classe textural.

A prática de tiro desportivo incorpora ao solo elementos tóxicos como o Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Sb. Além disso, o solo de clube de tiro apresenta elevada poluição, comprovada por meio dos índices de contaminação ambiental (e.g., FE, I_{geo}, FC, PLI e CPI índices). A PCA e o mapa de calor são ferramentas úteis na elucidação das associações existentes entre os elementos tóxicos e os atributos químicos e físicos do solo.

Assim, é possível concluir que a prática de tiro desportivo contamina o solo com resíduos de arma de fogo. Este estudo é importante para a elaboração de políticas de saúde pública, especialmente em um contexto de saúde única, abrangendo os cuidados necessários para a preservação do ambiente e dos ecossistemas terrestres e edáficos.

REFERÊNCIAS

- ACQUAFREDDA, P. XRF technique. **Physical Sciences Reviews**, [s. l.], v. 4, n. 8, 2019. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/psr-2018-0171/html>. Acesso em: 26 jul. 2025.
- ANGON, P. B. *et al.* Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. **Heliyon**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. e28357, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844024043883>. Acesso em: 15 jul. 2025
- BEHNOOD, A.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Methods for measuring pH in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 176–188, fev. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815307054>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- BLACK, O.; SMITH, S. C.; ROPER, C. Advances and limitations in the determination and assessment of gunshot residue in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111689, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651320315268>. Acesso em: 10 jul. 2025.
- BRASIL. Lei nº 12.527, de 18 de novembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos a serem observados pela União, Estados, Distrito Federal e Municípios, com o fim de garantir o acesso a informações previsto no inciso XXXIII do art. 5º, no inciso II do § 3º do art. 37 e no § 2º do art. 216 da Constituição Federal. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2011.
- BURGER, J.; GOCHFELD, M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. **Environmental Research**, [s. l.], v. 99, n. 3, p. 403–412, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935105000204>. Acesso em: 15 jul. 2025.
- Busby, R. R., Douglas, T. A., LeMonte, J. J., Ringelberg, D. B., & Indest, K. J. (2020). **Metal accumulation capacity in indigenous Alaska vegetation growing on military training lands**. *International Journal of Phytoremediation*, 22(3), 259–266. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1658708>
- CETESB, Agência Nacional de Águas e Saneamento. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. 2. ed. Brasília, DF: ANA, 2023.
- CHANG, K. H. *et al.* Gunshot residue analysis and its evidential values: a review. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 45, n. 1, p. 3–23, mar. 2013.
- Clarke, C. E., Mohammed, F. K., Hamid, A., & Bent, G. A. (2020). **Quantification and health risk assessment of heavy metals in residual floor dust at an indoor firing range: A case study in Trinidad, WI**. *International Journal of Environmental Health Research*, 1–13. <https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1793917>;
- CUI, J. *et al.* Influence of soil pH and organic carbon content on the bioaccessibility of lead and copper in four spiked soils. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 360, p. 124686, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749124014003>. Acesso em: 28 jul. 2025.

DA CONCEIÇÃO LUIZ, L. *et al.* Utilização de um sistema portátil de fluorescência de raios X para análise multielementar de medicamentos: genéricos e referência. **Physicae**, v. 10, n. 10, p. 26–32, 2014. Disponível em: <http://physicae.ifi.unicamp.br/physicae/article/view/312>. Acesso em: 12 jul. 2025.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of gunshot residue and associated materials—A review. **Journal of Forensic Sciences**, v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x>. Acesso em: 31 jan. 2025.

DEL-CAMPO, E. R. A. Enciclopédia jurídica da PUC-SP, 2020. Disponível em: <https://enciclopediajuridica.pucsp.br/verbete/412/edicao-1/armas>. Acesso em: 13 jul. 2025.

EMBRAPA *et al.* Manual de métodos de análise de solos. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1087262/1/Pt1Cap10Analisegranulometrica.pdf>.

EM QUATRO ANOS, GOVERNO BOLSONARO ABRIU UM CLUBE DE TIRO POR DIA. 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/politica/noticia/2023/01/22/em-quatro-anos-governo-bolsonaro-abriu-um-club-de-tiro-por-dia.ghtml>. Acesso em: 10 jul. 2025.

ESTADÃO. Número de armas registradas por CACs cresce 287% desde 2018 e ultrapassa 1 milhão. *UOL Notícias*, São Paulo, 31 ago. 2022. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/agencia-estado/2022/08/31/numero-de-armas-registradas-por-cacs-cresce-287-desde-2018-e-ultrapassa-1-milhao.htm>. Acesso em: 14 jul. 2025.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, p. 1–6, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993617304235>. Acesso em: 10 jul. 2025.

FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. 17º Anuário Brasileiro de Segurança Pública. São Paulo: Fórum Brasileiro de Segurança Pública, 2023. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2023/07/anuario-2023.pdf>. Acesso em: 14 maio 2025.

FURAL, Ş.; KÜKRER, S.; CÜREBAL, İ. Geographical information systems based ecological risk analysis of metal accumulation in sediments of İvizcetepeler Dam Lake (Turkey). **Ecological Indicators**, v. 119, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106784>.

HASHIM, N. M. *et al.* Green metrics for analytical methodologies: Uncovering sustainable chromatography approaches for detecting emerging contaminants in food and environmental water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 172, p. 117598, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993624000803>. Acesso em: 6 jul. 2025.

HLIU, S.; PENG, B.; LI, J. Ecological Risk Evaluation and Source Identification of Heavy Metal Pollution in Urban Village Soil Based on XRF Technique. **Sustainability**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 5030, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/9/5030>. Acesso em: 4 jul. 2025.

INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia - INMET**. [S. l.], 2025. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/>. Acesso em: 26 jul. 2025.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 10390: Soil quality — Determination of pH. Genebra, 1994a. 5 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 11265: Soil quality — Determination of the specific electrical conductivity. 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 11465: Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric. 1993.

JADIA, C. D.; FULEKAR, M. H. Phytoremediation: The application of vermicompost to remove zinc, cadmium, copper, nickel and lead by sunflower plant. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, n. 5, p. 547–558, 2008. Disponível em: http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol7/no5/10_Jadia_C.pdf. Acesso em: 11 abr. 2025.

KRÓL, A.; MIZERNA, K.; BOŻYM, M. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 384, p. 121502, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389419314566>. Acesso em: 28 jul. 2025.

LIU, S.; PENG, B.; LI, J. Ecological risk evaluation and source identification of heavy metal pollution in urban village soil based on XRF technique. **Sustainability**, v. 14, n. 9, p. 5030, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/9/5030>. Acesso em: 4 jul. 2025.

MAITRE, M. *et al.* Current perspectives in the interpretation of gunshot residues in forensic science: A review. **Forensic Science International**, v. 270, p. 1–11, jan. 2017.

MANSOUR, F. R.; PŁOTKA-WASYLKA, J.; LOCATELLI, M. Modified GAPI (MoGAPI) Tool and Software for the Assessment of Method Greenness: Case Studies and Applications. **Analytica**, v. 5, n. 3, p. 451–457, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4532/5/3/30>. Acesso em: 12 jul. 2025.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 262, n. 2, p. 533–541, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1023/B:JRNC.0000046792.52385.b2>. Acesso em: 4 jul. 2025.

MINZIÈRE, V. R. *et al.* The relevance of gunshot residues in forensic science. **WIREs Forensic Science**, v. 5, n. 1, 2023. Disponível em: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wfs2.1472>. Acesso em: 10 jul. 2025.

MIRZA, R.; MOEINADDINI, M.; POUREBRAHIM, S.; ZAHED, M. A. Contamination, ecological risk and source identification of metals by multivariate analysis in surface sediments of the Khouran Straits, the Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 526–535, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.028>.

NORANI, E.; HAGHPARAST, S.; RAEISI, H.; BASTAMI, K. D. A spatiotemporal study on contamination and bioaccumulation of heavy metals in sediment and cyprinid fish (*Capoeta razzii*) from Telar River, Iran. **Marine Pollution Bulletin**, v. 194, p. 115421, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115421>.

ORSILLI, J.; GALLI, A. Angle-dependent XRF analyses: Pros and cons of a novel technique in the field of cultural heritage. **Sustainability**, v. 16, n. 4, p. 1460, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/16/4/1460>. Acesso em: 5 jul. 2025.

OYEDOTUN, T. D. T. X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. **Geology, Ecology, and Landscapes**, v. 2, n. 2, p. 148–154, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/24749508.2018.1452459>. Acesso em: 4 jul. 2025.

PŁOTKA-WASYLKA, J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index. **Talanta**, v. 181, p. 204–209, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018300195>. Acesso em: 12 jul. 2025.

REDOUTÉ MINZIÈRE, V. *et al.* Combined collection and analysis of inorganic and organic gunshot residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 65, n. 4, p. 1102–1113, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1556-4029.14314>. Acesso em: 17 jun. 2025.

SANTOS, D. Número de novos registros de clubes de tiro é o menor desde 2015. Disponível em: <https://www.metropoles.com/brasil/numero-de-novos-registros-de-clubes-de-tiro-e-o-menor-desde-2015>. Acesso em: 1 fev. 2025.

SAJID, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J. Green analytical chemistry metrics: A review. **Talanta**, v. 238, p. 123046, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914021009681>. Acesso em: 12 jul. 2025.

SCHMIDT, K.; AUTENRIETH, D.; NAGISETTY, R. **A comparison of field portable X-ray fluorescence (FP XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for analysis of metals in the soil and ambient air**. Research Square Platform LLC, 2024. Disponível em: <https://www.researchsquare.com/article/rs-3849271/v1>. Acesso em: 12 jul. 2025.

SILVA, A. L. O. D. *et al.* Dietary intake and health effects of selected toxic elements. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 79–93, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1677-04202005000100007&lng=en&tlng=en. Acesso em: 7 ago. 2025

SKORDAS, K.; KELEPERTSIS, A. Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. **Environmental Geology**, v. 48, n. 4–5, p. 615–624, 2005. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00254-005-1319-x>. Acesso em: 17 jun. 2025.

Visconti, D., Carrino, L., Fiorentino, N., El-Nakhel, C., Todisco, D., & Fagnano, M. (2025). Phytomanagement of shooting range soils contaminated by Pb, Sb, and as using *Ricinus communis* L.: effects of compost and AMF on PTE stabilization, growth, and physiological responses. **Environmental Geochemistry and Health**, 47(4), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S10653-025-02431-X/METRICS>

WALLACE, J. **Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue, Second Edition**. [S. l.]: CRC Press, 2018. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781315153254>. Acesso em: 10 jul. 2025.

WILSCHEFSKI, S. C.; BAXTER, M. R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: Introduction to analytical aspects. **The Clinical Biochemist. Reviews**, v. 40, n. 3, p. 115–133, 2019.

ZHAI, X. *et al.* Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization. **Science of The Total Environment**, v. 635, p. 92–99, set. 2018.

APÊNDICE

Apêndice A.1 Resultados do Fator de enriquecimento (FE) para os elementos nas amostras

Amostra	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
CRTL/CS	0,75	0,65	0,16	0,61	0,53	1,94	1,56	0,50	1,55
CRTL/S	1,25	1,35	0,84	1,00	1,47	0,71	1,00	1,00	0,99
SR1/CS	6,39	8,40	2,00	4,37	6,39	1,12	1,00	7,87	6,05
SR1/S	3,32	2,04	3,45	2,40	3,94	1,12	1,00	1,07	1,10
SR2/CS	30,36	55,34	6,59	21,24	59,60	0,00	0,62	33,10	16,68
SR2/S	15,61	26,89	11,90	18,02	48,30	0,00	0,81	7,60	3,63
SR3/CS	17,62	37,45	4,31	26,12	64,39	0,00	0,52	48,94	23,37
SR3/S	3,95	2,72	2,46	5,61	7,98	1,62	1,00	0,97	1,14

Apêndice A.2 Resultados do Índice de Geoacumulação (Igeo) para os elementos nas amostras

Amostra	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
CRTL/CS	-1,43	-1,02	-3,22	-1,14	-1,48	0,41	-1,59	-2,21	-0,01
CRTL/S	-0,05	-0,24	0,17	-0,11	-0,10	-0,99	-1,59	0,59	0,00
SR1/CS	2,79	3,42	2,04	2,16	2,50	-0,16	3,57	4,81	3,92
SR1/S	2,05	2,49	3,05	1,60	2,12	-0,16	3,57	3,54	2,07
SR2/CS	4,48	6,66	3,31	4,21	4,90	-1,41	2,15	7,62	4,04
SR2/S	3,90	5,66	4,28	3,95	4,54	-1,41	2,69	6,28	3,02
SR3/CS	4,03	5,32	2,91	4,43	5,00	-1,41	1,96	7,98	4,23
SR3/S	2,19	2,77	2,60	2,54	2,77	0,34	3,57	3,41	2,20

Apêndice A.3 Resultados do Fator de Contaminação (FC) para os elementos nas amostras

Amostra	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
CRTL/CS	0,56	0,59	0,22	0,56	0,51	1,28	1,00	0,48	1,00
CRTL/S	1,44	1,41	1,78	1,44	1,49	0,72	1,00	1,52	1,00
SR1/CS	10,40	10,71	2,23	3,59	4,49	0,72	1,00	140,58	14,65
SR1/S	3,77	3,52	3,91	1,73	2,74	0,72	1,00	19,11	2,67
SR2/CS	89,93	80,83	6,00	14,28	15,35	0,72	3,44	403,39	24,58
SR2/S	49,52	42,66	13,69	9,70	12,49	0,72	4,48	92,84	5,35
SR3/CS	64,61	56,15	4,22	12,67	15,53	0,72	2,60	611,92	35,22
SR3/S	12,56	11,99	3,16	4,06	4,01	1,62	1,00	12,11	1,29

Apêndice A.4 Resultados do Índice Combinado de Poluição (CPI) e do Índice de Carga de Poluição (PLI) para os elementos nas amostras

Amostra	CPI	PLI
CRTL/CS	0,68	0,61
CRTL/S	1,31	1,26
SR1/CS	20,92	5,66
SR1/S	4,35	2,75
SR2/CS	70,94	18,34
SR2/S	25,71	12,11
SR3/CS	89,29	17,04
SR3/S	5,750	3,87

Apêndice A.5 Resultado da concentração do Ferro nas amostras CTRL e SR.

Amostras	Fe %
CRTL/CS	1,079
CRTL/S	1,686
SR1/CS	2,253
SR1/S	1,787
SR2/CS	8,691
SR2/S	5,431
SR3/CS	7,268
SR3/S	2,375