

ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DOS TABULEIROS DO RECÔNCAVO DA BAHIA

Carvalho, S.R.L. de¹; Vilas-Boas, G. da S.²; Fadigas, F.S.³

¹ Licenciado em Química, Engenheiro Agrônomo, Doutor em Geologia, Pesquisador da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola - EBDA; Professor da Faculdade Montessoriano de Salvador - FAMAM e da Faculdade de Ciências Empresariais - FACEMP. E-mail: sergior@ufba.br

² Geólogo, Doutor em Geologia; Professor do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia – IGEO/UFBA. E-mail: gsvboas@ufba.br

³ Engenheiro Agrônomo, Doutor em Ciência do Solo; Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – CETEC/UFRB. E-mail: fadigas@ufrb.edu.br

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi analisar a correlação e a formulação de equações de regressão múltipla para cálculo de concentração de alguns metais pesados a partir de valores encontrados para alguns atributos do solo. As amostras foram coletadas de 0,0 a 0,2m e de 0,8 a 1,0 m, em latossolos derivados da Formação Barreiras, abertas em mistura ácida e analisadas por ICPOES. O manganês, o titânio, o ferro e o alumínio apresentaram-se como as melhores variáveis preditoras para a regressão linear múltipla, enquanto que o cobalto e o titânio apresentaram a correlação mais forte nas duas profundidades estudadas.

Palavras-chave: Metais pesados; teores naturais; regressão linear múltipla.

ABSTRACT. *Estimated concentration of heavy metals in Recôncavo da Bahia tableland soil. The objective of this paper was to analyze the correlation and formulation of multiple regression equations to calculate the concentration of some heavy metals from the values found for some soil attributes. The samples were collected at 0.0 to 0.2m and 0.8 to 1.0m, in latosols derived from Formação Barreiras, opened in an acid mixture and analyzed by ICPOES. Manganese, titanium, iron and aluminum were the best predictive variables for multiple linear regressions, whereas cobalt and titanium had the strongest correlation at the two depths studied.*

Key words: Heavy metals; Natural contents; Multiple linear regression.

INTRODUÇÃO

A compartimentação da paisagem em superfícies geomórficas e a identificação da geologia, topografia e hidrologia são muito úteis para o entendimento da variação e distribuição dos solos que compõem uma paisagem geográfica. Neste aspecto, este trabalho apresenta especial interesse nas áreas que compõem o ecossistema ocupado pelos Tabuleiros Costeiros, devido às suas peculiaridades de coesividade nos horizontes subsuperficiais. Estes tabuleiros são extensos platôs formados sobre os sedimentos detríticos terciário-quadernários da Formação Barreiras (Nunes, 2005).

Diante deste cenário natural de grande (bio)diversidade e complexidade de (inter)relações, é mais adequado a utilização de métodos estatísticos multivariados que considerem as amostras e as variáveis em seu conjunto, permitindo extrair informações complementares que a análise univariada não consegue evidenciar. Além disso, a análise multivariada reduz a complexidade do problema em questão, sem causar perda relevante de informação e, ao mesmo tempo, evidencia as

relações entre as variáveis constituintes da base de dados. Assim, os procedimentos de correlação e regressão múltipla podem ser úteis no estudo e predição dos teores de metais em solos.

A calibração multivariada tem como princípio básico a utilização simultânea de muitas variáveis para quantificar alguma outra variável de interesse. O método mais simples de calibração multivariada é a Regressão Linear Múltipla, onde a variável a ser prevista é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes contidas em uma determinada matriz.

Uma análise de correlação não permite fazer previsões, porém é útil para identificar as variáveis que podem funcionar como preditoras. Para Andriotti (2003), só se deve utilizar a regressão se a correlação entre as variáveis for significativa.

De acordo com Goulart Júnior (1987), a correlação entre a proporção de argila e a concentração de metais no solo é notável. Correlações positivas foram encontradas entre os teores de argila e os níveis de cromo ($r = 0,88^{**}$), chumbo ($r = 0,72^{**}$), zinco ($r = 0,77^{**}$) e molibdênio ($r = 0,80^{**}$) (Souza, 1996). De forma similar, foram encontradas correlações entre os valores da relação $Fe_2O_3/argila$ e os teores de

cobre e zinco (Fadigas et al., 2002). Na ausência de poluição, entendendo-se poluição como contribuição antrópica ou resultante de fontes naturais anômalas (atividades vulcânicas e fontes termais), os níveis de base, “background”, da maior parte dos elementos são determinados pela litologia original e pelo efeito e magnitude do intemperismo (Moreira; Boaventura, 2003).

Desta forma, é propósito deste trabalho correlacionar as concentrações naturais dos metais e os principais atributos físicos e químicos do solo, visando obter equações derivadas pelo método de regressão linear, que permitam estimar o teor do metal a partir dos valores encontrados para os atributos de um dado solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização das áreas e solos em estudo

As principais classes de solo presentes no ambiente em estudo são o Latossolo Amarelo e o Argissolo Amarelo e estão correlacionadas com as regiões geomorfologicamente denominadas Tabuleiros Costeiros e geologicamente sobre o Terciário da Formação Barreiras (Ribeiro, 1998). Assim sendo, foram escolhidas como “background” para o estudo, áreas protegidas em solos derivados da Formação Barreiras, localizadas nos seguintes municípios: Santo Antônio de Jesus - Estação Experimental “Waldemar Cova” (Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico), Cruz das Almas - Gerência Regional da EBDA – “Mata de Cazuzinha” (Latossolo Amarelo Distrocoeso típico), Conceição do Almeida - Estação Experimental de Mandioca e Fruticultura Tropical (Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico) e Amélia Rodrigues - Estação Experimental de Rio Seco (Latossolo Amarelo Distrocoeso típico).

Amostragem e análises

As amostras de solo foram coletadas nos horizontes A e B de latossolos, localizados em áreas sob vegetação nativa, com mínima ou nenhuma atividade antrópica. Foram coletadas amostras nas profundidades de 0,0 - 0,2 e 0,8 - 1,0m, retirando-se 3 amostras simples, para cada profundidade, para obtenção de duas amostras compostas por parcela (superficial e subsuperficial), em um total de 140 amostras em cada profundidade. O material foi submetido à secagem à temperatura ambiente (25 a 30°C), quarteados, sendo duas partes separadas para as análises químicas, uma parte para a avaliação granulométrica e a outra estocada como contra-prova.

As amostras foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de diâmetro de malha para análise química. As determinações do

teor de carbono orgânico (C_{org}), K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Na^+ , pH, acidez ativa (pH em água e KCl) e acidez potencial ($H^+ + Al^{+3}$), sendo indiretamente calculados, por meio do uso dos parâmetros anteriores, a saturação por bases e por alumínio, a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 e a capacidade de troca efetiva ($CTC_{EFETIVA}$), foram realizadas no laboratório de Solos da EBDA e a análise granulométrica (determinação dos teores de areia, silte e argila) foi realizada no laboratório de Física do Solo da UFRB. Todos os procedimentos foram realizados segundo Embrapa (1997).

Abertura e determinação dos metais no solo

A análise dos teores de metais pesados (Cu, Cd, Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Mo, Mn, Fe, Ti e Al) no solo foi feita em triplicata, tomando-se cerca de 250 mg de cada amostra (TFSA), triturada em gral até pó fino e passada em peneira número 100 (145 μ m). Em seguida, procedeu-se a extração ácida, com água-régia (HCl/HNO₃ – 3:1), para posterior determinação dos pseudo-totais (McGrath; Cunliffe, 1985), após avaliação do método com uma amostra certificada (NIST - solo *San Joaquin* – SRM 2709). Os valores de concentração dos metais foram expressos em peso seco (105°C).

A água utilizada nas análises foi obtida de um purificador NANOpure, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), tendo resistividade em torno de 18,2 μ S.cm⁻¹. Toda vidraria utilizada foi previamente descontaminada utilizando imersão em HNO₃ 1:1 e água deionizada.

A abertura das amostras, com ataque ácido, foi feita em bloco digestor marca Tecnal modelo Te 40/25, nos laboratórios da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), enquanto que a determinação dos metais foi feita no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), utilizando um espectrômetro de emissão óptica sequencial com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), modelo Liberty 150. As determinações foram realizadas utilizando-se as seguintes condições de operação: potência incidente de 1200W; vazão do gás plasma, auxiliar e de nebulização de 10, 0,5 e 0,6 L.min⁻¹, respectivamente; linha de emissão de Cd (228,802nm), Co (308,2), Cr (267,7), Cu (324,8), Mo (202), Ni (231,6), Pb (220,4), Zn (206,2), Mn (257,6), Fe (259,9), Ti (334,9) e Al (396,1) e altura de observação 10mm; vazão de introdução da amostra de 2,8 mL.min⁻¹.

Matriz de correlação

Com os valores dos atributos físicos, químicos e mineralógicos, foram elaboradas matrizes de correlação entre as variáveis (atributos e metais

pesados). Após a devida transformação de dados para as variáveis que não se apresentaram ajustadas à distribuição normal, por profundidade e por local de amostragem, realizou-se a correlação linear de *Pearson* dos parâmetros químicos e físicos com os teores de cobalto, cromo, cobre, níquel, chumbo, ferro, manganês, molibdênio e zinco, sendo utilizado o teste "t" (5% de probabilidade) para avaliar a significância do coeficiente de correlação. Para efeito comparativo, realizou-se ainda uma correlação não-paramétrica (Correlação ordinal de *Spearman*) nas duas profundidades estudadas.

Regressão linear múltipla

O procedimento estatístico de análise multivariada foi efetuado correlacionando-se as concentrações naturais de metais e os principais atributos dos solos, tendo como objetivo a formulação de equações, derivadas pelo método de regressão linear, onde, o teor de cada metal pudesse ser estimado a partir de valores encontrados para os atributos físicos e químicos dos solos. As equações foram avaliadas pelo menor resíduo ponderado entre as observações reais e as estimadas (menor soma de quadrados dos resíduos), pelo exame do coeficiente de determinação (R^2) e pelos coeficientes de correlação parcial.

Os resultados da análise de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: homogeneidade da variância, distribuição normal dos resíduos, ausência de autocorrelação serial nos resíduos, ausência de multicolinearidade e inexistência de valores atípicos (Soares, 2004; Corrar et al., 2007). Para testar as equações obtidas, foram analisadas dez amostras que não participaram da geração das equações, originadas dos quatro locais de amostragem, e os resultados foram comparados com os valores estimados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Taxa de recuperação dos metais analisados

Os resultados para a taxa de recuperação dos metais obtidos com a metodologia adaptada de McGrath e Cunliffe (1985) foram bastante satisfatórios (Tabela 1), estando inseridos nos intervalos considerados normais pelo NIST para a amostra SRM 2709, validando, desta forma, o procedimento analítico adotado.

Para o cádmio, o certificado fornecido (NIST, 1999) apresenta um intervalo de valores que expressa apenas um limite máximo, impossibilitando, dessa forma, o cálculo percentual de recuperação para este metal.

Comparação das variáveis nas profundidades avaliadas

A fim de comparar os dados das duas profundidades amostradas, utilizou-se o teste não paramétrico *Kruskal - Wallis*. Os valores do teste *Kruskal-Wallis* (Tabela 2) revelaram que houve diferença estatisticamente significativa entre todos os conjuntos de dados para todos os atributos do solo. Apesar do exposto, a variável que apresentou maior semelhança entre os grupos de dados foi o pH, seguido pela acidez potencial. Estes resultados discordam daqueles obtidos por Cetesb (2001), que não encontrou diferença significativa para pH, silte e argila, porém são similares em relação à CTC e ao carbono. Quanto aos metais pesados (Tabela 3), os resultados revelaram também que, exceto o chumbo, todos os elementos diferem estatisticamente entre as duas profundidades estudadas.

Os resultados obtidos foram também submetidos ao teste paramétrico "t" de *Student*. Verificou-se que todos os atributos e metais apresentaram diferença estatisticamente significativa entre os conjuntos de dados da superfície com os de subsuperfície, ratificando, desta forma, os resultados revelados pelo teste não paramétrico, exceto quanto ao elemento chumbo.

Tabela 1. Comparação entre a concentração obtida pelo método de extração com água régia em bloco digestor (McGrath; Cunliffe, 1985) modificado por Fadigas et al. (2002) e as médias dos teores de metais pesados em amostra NIST.

	Amostra de Referência							
	Elemento (mg kg ⁻¹)							
	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Pb	Ni	Zn
CO ¹	0,5	11,2	76,9	27,3	379,5	9,6	64,7	81,5
SRM ² 2709	<1,0	12,0	79,0	32,0	470,0	13,0	78,0	100,0
% ³	-	93,3	97,3	85,3	80,7	73,8	82,9	81,5

¹ Concentração obtida com água régia em bloco digestor. ² Médias fornecidas pelo NIST (1999), EUA. ³ Faixa de recuperação aceitável segundo critérios estabelecidos QA/QC - 70 a 120 %; ANR - Analytical Laboratory QA/QC Program.

Tabela 2. Resultados do teste *Kruskal - Wallis* identificando as variáveis que apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$), entre as profundidades amostradas para os atributos físicos e químicos do solo.

	Atributos do Solo										
	pH	SB	Argila	C	Silte	H+Al	CTCef	Al	Ca	Mg	K
Valor p	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N	280	280	282	277	282	279	270	282	278	280	277

N = Número de amostras.

Tabela 3. Resultados do teste *Kruskal - Wallis* identificando as variáveis que apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$), entre as profundidades amostradas para os metais pesados e Alumínio.

	Metais										
	Zn	Co	Cr	Cu	Mo	Pb	Mn	Fe	Ni	Al	Ti
Valor p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,099	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N	280	282	281	248	140	279	281	281	244	280	282

N = Número de amostras.

Correlação entre variáveis

Considerando que os testes estatísticos (*Kruskal-Wallis* e "t") indicaram haver diferença estatística significativa entre as profundidades, em relação aos atributos químicos e concentrações dos metais, realizou-se uma análise distinta para cada profundidade, evitando, desta forma, uma interpretação equivocada dos resultados obtidos.

Os coeficientes da correlação linear de *Pearson* entre as variáveis por profundidade são apresentados nas Tabelas 4 e 5. Por se tratar de uma análise paramétrica, as variáveis que não apresentaram distribuição ajustada à normal tiveram seus valores transformados. A análise de correlação não permite fazer previsões, mas é útil para identificar as variáveis que podem funcionar como preditoras.

Para efeito comparativo, realizou-se também uma análise não-paramétrica de correlação por postos: a correlação ordinal de *Spearman*. Os resultados obtidos são bastante similares àqueles apresentados pela correlação de *Pearson*, ratificando, assim, as principais relações identificadas entre as variáveis em estudo.

Camada superficial

No tocante à matriz coloidal do solo, os coeficientes mostraram-se altos entre os índices relacionados com os cátions básicos (soma de bases e CTC_{EFETIVA}) e a matriz orgânica (Tabela 4), porém, mais baixos e negativos com o teor de argila, evidenciando, assim, a forte influência da matéria orgânica no manejo da fertilidade dos solos que compõem a paisagem dos Tabuleiros Costeiros.

Os dados obtidos por correlação de *Pearson* mostraram uma correlação positiva e significativa da argila com os metais formadores dos óxidos (ferro e alumínio), exceto para o manganês cujo

valor foi negativo e o titânio, que, praticamente, não apresentou correlação linear com a matriz inorgânica. Por sua vez, o titânio correlacionou-se bem com o manganês e o cobalto, enquanto que o manganês correlacionou-se de forma significativa com zinco, cobalto e com o titânio, confirmando dados apresentados por Meurer (2006), porém não apresentando correlação significativa com o cobre e com o cromo.

Considerando-se ainda as amostras da camada superficial, observou-se uma correlação positiva significativa entre os valores do ferro com a maioria dos metais pesados estudados, indicando uma evidente associação entre eles, o que, também, foi constatado por outros autores (Alloway, 1995; Kabata-Pendias; Pendias, 2001). As exceções ficaram por conta do cobalto e do manganês que, praticamente, não apresentaram correlação linear ($P < 0,05$) com esse elemento, além do chumbo e do cobre que apresentaram uma forte correlação linear com a matriz orgânica.

Os resultados em relação ao zinco concordam com os obtidos por Matos et al (1995), quanto à sua correlação positiva e significativa com o ferro e com aqueles apresentados por Alleoni et al., (2005), quanto ao manganês e outros elementos de transição (cobre e cromo). O zinco é preferivelmente adsorvido pelos óxidos de ferro (Meurer, 2006), por serem bases mais duras que os minerais de argila (Bohn et al., 1985).

As melhores correlações obtidas para o chumbo foram com a CTC e com o metal cobre, que apresenta comportamento similar, formando complexos de esfera interna com as superfícies adsorptivas (Sposito, 1989). Além disso, o chumbo apresentou correlação significativa com o carbono, provavelmente devido à formação de complexos de esfera interna com as frações orgânicas mais leves. Portanto, sua significativa relação com a CTC deve-se ao fato deste índice

de fertilidade ser determinado em grande parte, em superfície, pela matriz orgânica.

Ainda em superfície, o cobre, de forma similar ao chumbo, correlacionou-se positivamente com a matriz orgânica, confirmando estudos de Baker (1995), e de forma negativa com a fração argila. Este comportamento do cobre pode ser devido ao fato de ele apresentar elétrons desemparelhados em orbital "d" livre (Soares, 2004), propiciando assim maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais carboxila e fenólico das substâncias húmicas (Araújo Filho et al., 2001; Shuman, 2005), formando complexos de superfície do tipo esfera interna (Shuman, 2005; Emami, 2008).

Em síntese, as maiores correlações ocorreram, em ordem decrescente, entre os elementos: cobalto – titânio, alumínio_{PT} – ferro, cobalto – manganês, titânio – manganês, alumínio_{PT} – cromo.

Camada subsuperficial

Quanto à presença dos elementos maiores (cátions básicos e ácidos), o comportamento destes íons e de seus parâmetros foi muito semelhante ao verificado no horizonte superficial, destacando-se, porém, o comportamento diferenciado da CTC_{EFETIVA} que não apresentou correlação significativa com a maioria dos metais pesados, à exceção do cromo (Tabela 5).

O carbono apresentou correlação negativa com o alumínio, repetindo o comportamento em superfície. Este fato deve estar relacionado com a oxidação da matéria orgânica e a liberação do alumínio trocável (e suas formas poliméricas) complexado por esta matriz. Estudando latossolos, Mendonça (1995) observou que a oxidação da matéria orgânica promove a liberação do alumínio complexado pela matriz orgânica para a solução do solo.

Os elementos alumínio_{PT}, ferro e cromo, que apresentam número de coordenação igual a 6, apresentaram uma correlação positiva com o teor de argila das amostras. Para Alleoni et al. (2005), isto pode estar relacionado com o fato de que, no processo de formação do solo, estes elementos são aprisionados em posições octaedrais.

O comportamento do ferro em subsuperfície é bastante similar àquele revelado em superfície, apresentando alta correlação com o zinco e, nesta profundidade, também com o manganês, concordando assim com dados apresentados por Naidu et al. (1997); correlacionou-se ainda com cromo, alumínio, cobalto e chumbo, não apresentando, porém, correlação linear com o cobre.

A quantidade de níquel foi positivamente correlacionada ao nível de 5% apenas com o cromo e, novamente, com o titânio. Os dados

mostram que não houve correlação significativa entre o níquel e a capacidade de troca catiônica efetiva e a matéria orgânica, conforme resultados obtidos por Rovers et al. (1983).

Em todo perfil, o zinco e o chumbo apresentaram menor correlação com o conteúdo de argila em relação ao alumínio_{PT}, concordando com Bohn et al. (1985). Por outro lado, o papel da argila no comportamento do cromo no perfil deve ser ressaltado, pois alguns dos seus minerais podem adsorvê-lo ou mesmo contê-lo em suas próprias estruturas.

O cobalto apresentou em todos os locais uma correlação positiva e significativa com o manganês, apresentando sua expressão máxima em Amélia Rodrigues (r=0,97). Para McBride (1994), esta associação do cobalto com o manganês é atribuída à substituição deste elemento nos sítios octaedrais dos óxidos de manganês no solo. O cromo também apresentou em, todos os locais, correlação positiva e significativa com o ferro, com destaque neste aspecto também para a estação de Amélia Rodrigues (r=0,91).

As principais correlações entre os metais pesados são diferentes daquelas apresentadas em superfície, com exceção da relação entre o cobalto e o titânio, que repetem o comportamento revelado na camada superior. Em síntese, as principais correlações classificaram-se, de forma decrescente, na seguinte ordem: cobalto – titânio, zinco – ferro, zinco – manganês, cobalto – manganês, ferro – cromo.

Regressão linear múltipla

Para selecionar as variáveis que melhor representassem o solo do ambiente em estudo para o procedimento de regressão linear, realizou-se uma análise preliminar das inter-relações entre variáveis na matriz de correlação linear de *Pearson* (0,05 de probabilidade) e os resultados da análise de componentes principais. Desta forma, procedeu-se à exclusão das variáveis independentes cujos coeficientes de correlação não apresentaram um nível de significância aceitável, de acordo com o modelo, além do processo de exclusão devido ao efeito de multicolinearidade.

As equações de regressão linear múltipla (Tabelas 6 e 7) foram elaboradas utilizando-se os procedimentos disponíveis no programa *Statistica* 7.0, cujos ajustes foram efetivados por meio da estimação *stepwise*, a qual possibilita examinar a contribuição adicional de cada variável independente ao modelo, uma vez que cada variável é considerada para inclusão (em relação às demais) antes do desenvolvimento da equação.

O ajuste dos dados experimentais à distribuição normal teórica foi apenas aproximado

Tabela 4. Correlação linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial.

	log(pH)	log(C)	log(CTC _{EF})	log(SB)	log(Silte)	Sqrt*(Argila)	CTC	Al**	H + Al	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	log(Cu)	log(Pb)	Ni	log(Fe)	log(Al _{PT} ***)	
log(pH)	1,00																			
log(C)	0,13	1,00																		
log(CTC _{EF})	0,68	0,58	1,00																	
log(SB)	0,81	0,45	0,93	1,00																
log(Silte)	0,05	0,13	0,19	0,08	1,00															
Sqrt*(Argila)	-0,53	0,17	-0,26	-0,39	0,06	1,00														
CTC	0,12	0,81	0,58	0,44	0,21	0,07	1,00													
Al**	-0,87	-0,10	-0,61	-0,82	0,05	0,52	-0,09	1,00												
H + Al	-0,40	0,46	-0,10	-0,23	0,11	0,23	0,62	0,41	1,00											
Zn	0,11	0,15	0,09	0,10	-0,04	0,15	0,15	-0,14	0,04	1,00										
Mn	0,17	-0,30	-0,05	0,07	-0,31	-0,29	-0,41	-0,22	-0,40	0,29	1,00									
Co	0,08	-0,46	-0,15	-0,04	-0,18	-0,25	-0,55	-0,11	-0,46	0,18	0,77	1,00								
Ti	-0,15	-0,37	-0,30	-0,24	-0,18	-0,08	-0,51	0,12	-0,30	0,26	0,72	0,81	1,00							
log(Cr)	-0,31	0,25	-0,10	-0,20	0,26	0,57	0,22	0,28	0,31	0,44	-0,08	-0,06	0,17	1,00						
log(Cu)	0,30	0,20	0,28	0,26	0,25	-0,19	0,32	-0,23	0,21	0,19	-0,06	-0,12	-0,22	0,10	1,00					
log(Pb)	0,27	0,35	0,34	0,31	0,15	-0,24	0,55	-0,24	0,36	0,18	-0,13	-0,19	-0,24	0,08	0,43	1,00				
Ni	-0,02	-0,04	-0,02	-0,03	-0,06	0,03	-0,10	0,02	-0,05	0,12	0,24	0,34	0,29	0,05	-0,11	-0,13	1,00			
log(Fe)	-0,58	0,02	-0,41	-0,45	-0,19	0,69	-0,16	0,43	0,11	0,25	0,02	-0,07	0,19	0,52	-0,30	-0,38	0,00	1,00		
log(Al _{PT} ***)	-0,40	0,31	-0,19	-0,28	0,00	0,64	0,24	0,32	0,38	0,41	-0,19	-0,23	0,03	0,70	0,00	0,10	0,00	0,77	1,00	

Tabela 5. Correlação linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial.

	Sqrt*(pH)	log(C)	CTC _{EFETIVA}	log(SB)	Silte	Sqrt*(Argila)	CTC	Sqrt*(Al**)	Log(H+Al)	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	Cu	Pb	Ni	Sqrt*(Fe)	log(Al _{PT} ***)
Sqrt*(pH)	1,00																		
log(C)	0,23	1,00																	
CTC _{EFETIVA}	-0,02	0,03	1,00																
log(SB)	0,45	0,11	-0,01	1,00															
Silte	0,29	0,19	0,08	0,15	1,00														
Sqrt*(Argila)	-0,04	-0,40	0,18	0,38	-0,09	1,00													
CTC	0,09	0,54	-0,10	-0,01	0,32	-0,51	1,00												
Sqrt*(Al**)	-0,52	-0,22	0,07	-0,39	-0,02	0,23	-0,12	1,00											
log(H+Al)	-0,18	0,45	-0,10	-0,31	0,20	-0,53	0,81	0,24	1,00										
Zn	-0,53	-0,31	0,05	-0,11	-0,31	0,21	-0,38	0,23	-0,23	1,00									
Mn	-0,39	-0,11	-0,04	-0,24	-0,27	-0,21	-0,22	0,11	-0,02	0,66	1,00								
Co	0,02	-0,06	-0,04	0,12	0,03	0,12	-0,22	0,13	-0,13	0,34	0,64	1,00							
Ti	0,10	0,07	0,02	-0,03	0,04	-0,06	-0,20	-0,07	-0,18	0,17	0,55	0,73	1,00						
log(Cr)	-0,14	-0,24	0,20	0,12	-0,11	0,57	-0,56	0,13	-0,53	0,57	0,22	0,35	0,31	1,00					
Cu	-0,12	0,05	0,03	-0,02	0,02	-0,07	0,01	0,02	0,03	0,23	0,10	0,08	0,00	0,12	1,00				
Pb	-0,17	-0,11	-0,07	0,01	0,12	0,15	-0,06	0,23	0,00	0,37	0,31	0,32	0,07	0,12	0,13	1,00			
Ni	0,02	-0,05	0,07	0,13	-0,02	0,17	-0,16	-0,11	-0,22	0,16	0,06	0,09	0,18	0,37	0,11	0,09	1,00		
Sqrt*(Fe)	-0,39	-0,51	0,06	-0,02	-0,40	0,59	-0,73	0,26	-0,62	0,69	0,34	0,20	0,07	0,60	0,01	0,27	0,16	1,00	
log(Al _{PT} ***)	-0,11	-0,30	0,03	0,11	-0,08	0,54	-0,40	0,13	-0,38	0,29	0,08	0,36	0,42	0,49	-0,04	0,18	0,04	0,50	1,00

Valores em negrito são significativos para $p < 0,05$. * Raiz Quadrada ** Alumínio trocável *** Alumínio pseudo-total

para algumas variáveis. Para a obtenção de um melhor ajuste, os resultados periféricos foram eliminados (Soares, 2004) e os dados transformados de acordo com a natureza da distribuição real apresentada por cada variável, uma vez que o procedimento *stepwise* pressupõe uma distribuição normal dos dados.

As Tabelas 6 e 7 mostram as variáveis independentes que permaneceram nos modelos formulados, com os respectivos R² ajustados, os

quais representam o quanto, em porcentagem, a variação da concentração do metal é descrita pelas variáveis independentes. O cromo, o zinco e o cobalto em superfície e em subsuperfície além do chumbo em superfície foram os elementos que apresentaram um coeficiente de determinação mais robusto, ainda que outros metais também tenham apresentado coeficientes de determinação estatisticamente significativos, porém com um valor bem menos expressivo.

Tabela 6. Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo, zinco e chumbo em superfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros

Metais	Regressão múltipla	Coefficiente de determinação (R ²)	DW ¹
Cobalto (Co)	Co = 3,527 + 0,00109.Ti + 0,02656.Mn - 4,505. Log CTC	0,82**	1,615
Cromo (Cr)	Cr = 10 ^(-0,615 + 0,577.Log Al_{PT} + 0,410.Log Sil + 1,9E-5.Ti)	0,70**	1,128
Zinco (Zn)	Zn = -23,615 + 27,764.Log Al _{PT} *** + 0,1027.Mn - 0,0015.Ti - 9,418. Log Fe	0,61**	1,226
Chumbo (Pb)	Pb = 10 ^(0,487 + 0,383.Log CTC - 0,521.Log Fe + 0,462.Log Al_{PT})	0,58**	1,767

¹Teste Durbin-Watson (DW) para independência dos erros.

Tabela 7. Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo e zinco em subsuperfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros

Metais	Regressão múltipla	Coefficiente de determinação (R ²)	DW ¹
Cobalto (Co)	Co = - 1,334 + 0,00079.Ti + 0,02081.Mn + 1,652. Log Al _{PT}	0,72**	1,541
Cromo (Cr)	Cr = 10 ^(1,096 + 0,0496. √Fe + 0,150. Log Al_{PT} + 1,8E-05. Ti)	0,60**	1,005
Zinco (Zn)	Zn = -37,161 + 2,942. √Fe + 0,2038.Mn - 0,0035.Ti + 17,195. Log Al _{PT}	0,81**	1,292

¹Teste Durbin-Watson (DW) para independência dos erros.

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Pb, Mn e Ti – mg kg⁻¹; Silte, Al e Fe – g kg⁻¹; CTC – cmolc dm⁻³

**Significativo ao nível de 1% e 5% de probabilidades pelo teste F.

***Alumínio pseudo-total

Os elementos manganês, ferro e titânio, que se encontram predominantemente na forma de óxidos, e o alumínio_{PT} foram as variáveis que melhor contribuíram nas equações preditivas, provavelmente pela grande área de superfície específica e pela afinidade química com os metais correlacionados, por meio da formação de ligações covalentes nos sítios da superfície dos óxidos e nos grupos funcionais de superfície (hidroxilas) nas argilas silicatadas (Sposito, 1989; Ernani, 2008), explicados pelo modelo de coordenação de esfera interna. Destaca-se ainda a participação do silte e da CTC como variáveis preditoras, principalmente em superfície.

Observando-se os valores obtidos para a significância (0,000), sempre menores que o nível de erro “α” (0,05) na análise de variância (Tabelas 8 e 9), conclui-se que a variância dos dados estimados pela reta regressão é diferente da variância dos dados observados, isto é, ocorre ajuste significativo da reta; assim, rejeita-se a hipótese de que o R² não seja significativo para

as equações elaboradas, com uma probabilidade de erro estatístico muito próximo a zero. Os valores obtidos para o teste “t” para cada variável preditora em todos os modelos propostos também confirmam a forte influência sobre a variável dependente, ratificando que todos os modelos são significativos.

Para garantir a integridade dos testes de ajustamento e de significância dos modelos propostos para cada elemento, avaliou-se os pressupostos da técnica de regressão linear. A análise de multicolinearidade por meio das estatísticas *Tolerance* e *VIF* (*Variance Inflation Factor*) – que são medidas recíprocas não detectaram problemas para os elementos avaliados, de acordo com a regra apresentada por Hair et al. (2005); assim, cada variável preditora explica diferentes parcelas da variação das variáveis analisadas (chumbo, cromo, cobalto e zinco).

A avaliação da distribuição normal dos resíduos foi feita pelo teste de *Kolmogorov-*

Smirnov, utilizando a distância euclidiana. Os valores apresentados nas Tabelas 10 e 11 são sempre superiores ao nível de significância (α), confirmando, portanto, o pressuposto da normalidade da distribuição. A independência dos erros foi avaliada pela autocorrelação serial, por meio do teste Durbin-Watson (DW). Conclui-se que os valores encontrados para a estatística DW encontraram-se dentro do âmbito de ausência de autocorrelação serial (Corrar et al., 2007) para a

maioria dos metais, atendendo assim, ao pressuposto da regressão.

Por fim, quanto à análise da homoscedasticidade dos resíduos, utilizou-se o teste de *Pesarán-Pesarán* (Corrar et al., 2007), para avaliar se a variância dos resíduos mantém-se constante em todo espectro das variáveis independentes. De acordo com os resultados da regressão, aceita-se a hipótese nula de que os resíduos são homoscedásticos.

Tabela 8. Análise de Variância referente aos dados da camada superficial

Elemento	Modelo	Soma dos quadrados	gl	Quadrado médio	F	Sig.
Zinco	Regressão	1662,747	3	554,249	53,485	0,000
	Residual	1367,870	132	10,363		
	Total	3030,617	135			
Cobalto	Regressão	708,616	3	236,235	129,757	0,000
	Residual	240,289	132	1,820		
	Total	948,906	135			
Cromo	Regressão	1,501	3	0,500	63,152	0,000
	Residual	1,046	132	7,922E-03		
	Total	2,547	135			
Chumbo	Regressão	0,973	3	0,324	34,881	0,000
	Residual	1,227	132	9,299E-03		
	Total	2,200	135			

Tabela 9. Análise de Variância referente aos dados da camada subsuperficial

Elemento	Modelo	Soma dos quadrados	gl	Quadrado médio	F	Sig.
Zinco	Regressão	4858,782	4	1214,695	76,830	0,000
	Residual	2071,146	131	15,810		
	Total	6929,927	135			
Cobalto	Regressão	219,341	3	73,114	78,418	0,000
	Residual	123,071	132	0,932		
	Total	342,412	135			
Cromo	Regressão	0,553	3	0,184	36,786	0,000
	Residual	0,662	132	5,014E-03		
	Total	1,215	135			

Tabela 10. Teste de Normalidade dos resíduos da camada superficial

Elemento	Padronização Residual	
Zinco	Kolmogorov-Smirnov Z	0,508
	Sig. Bilateral	0,959
Cobalto	Kolmogorov-Smirnov Z	1,356
	Sig. Bilateral	0,510
Cromo	Kolmogorov-Smirnov Z	0,808
	Sig. Bilateral	0,531
Chumbo	Kolmogorov-Smirnov Z	1,741
	Sig. Bilateral	0,047

Tabela 11. Teste de Normalidade dos resíduos da camada subsuperficial

Elemento	Padronização Residual	
Zinco	Kolmogorov-Smirnov Z	1,234
	Sig. Bilateral	0,095
Cobalto	Kolmogorov-Smirnov Z	0,493
	Sig. Bilateral	0,968
Cromo	Kolmogorov-Smirnov Z	0,806
	Sig. Bilateral	0,534

Teste do modelo de regressão

A análise dos pressupostos, da variação esperada (coeficiente de determinação) e dos coeficientes de regressão fornecem uma avaliação empírica do modelo obtido. Para Hair et

al. (2005), no entanto, a mais apropriada abordagem empírica de validação é testar o modelo de regressão em uma nova amostra tirada da população geral, o que garantirá representatividade, além de considerar o ajuste preditivo.

Para avaliar a capacidade de previsão das equações de regressão, comparou-se os resultados apresentados em dez unidades amostrais (selecionadas aleatoriamente) que não participaram da elaboração dos modelos, e os valores estimados para cada elemento a partir dos respectivos teores das variáveis preditoras específicas (Tabela 12).

Os valores estimados para o zinco, para o chumbo e para o cobalto apresentaram-se próximos aos valores reais. No caso do cromo,

que apresentou os resultados mais dissimilares, ocorreu uma inversão: enquanto que em superfície os valores estimados revelaram-se inferiores aos dados reais, em subsuperfície as equações apresentaram certa tendência em superestimar os teores. Uma possível explicação para este fato pode ter sido a forte influência do alumínio_{PT}, cuja distribuição de valores correspondeu a este comportamento apresentado pelo cromo.

Tabela 12. Comparação entre os valores estimados (E) pelas regressões e os valores obtidos (O) em alguns solos teste formados de sedimentos da Formação Barreiras

Caracterização das Amostras												
Amostra	Local	Horizonte	CTC cmol dm ⁻³	Silte	Fe g kg ⁻¹	Al _{PT}	Mn mg kg ⁻¹	Ti				
A13	Cruz das Almas	A	6,7	75,7	29,3	125,7	146,6	4230,6				
A7	S. A. de Jesus	A	7,9	182,7	20,6	72,4	129,9	3397,7				
A11	A. Rodrigues	A	10,8	84,8	5,9	41,7	160,7	3716,5				
A82	C. do Almeida	A	7,7	101,5	14,1	50,2	200,6	4870,5				
A57	C. do Almeida	A	6,4	96,6	11,7	38,6	203,7	5050,2				
B4	Cruz das Almas	B	5,9	80,1	38,5	110,9	198,3	4012,1				
B17	S. A. de Jesus	B	5,0	134,9	25,3	170,3	124,1	5804,6				
B7	A. Rodrigues	B	8,3	150,4	10,2	110,7	107,5	2175,6				
B13	C. do Almeida	B	5,6	114,9	24,1	102,0	155,23	3987,4				
B69	C. do Almeida	B	5,9	155,5	25,4	116,1	146,9	4003,5				
Teores de Metais (mg kg ⁻¹)												
Amostra	Zn			Co			Cr			Pb		
	O ¹	E ²	IC ³	O	E	IC	O	E	IC	O	E	IC
A13/ Cruz	26,8	29,6	8,9- 50,2	6,5	8,3	7,9-8,7	28,0	27,9	12,0-64,8	11,0	10,2	7,2-14,4
A7/ SAJ	31,3	24,0	3,5- 44,3	6,5	6,8	6,4-7,3	55,4	28,2	13,5-58,7	9,5	10,0	7,3-13,9
A11/RS	22,6	25,0	4,0- 46,2	7,4	7,2	6,7-7,6	26,2	15,2	7,6-30,1	17,0	17,0	12,1-23,8
A82/ Alm	26,3	26,2	6,3- 46,0	11,2	10,2	9,8-10,5	29,1	19,1	9,5-38,4	11,3	10,4	7,5-14,3
A57/ Alm	24,1	23,8	4,1- 43,5	10,1	10,8	10,5- 11,1	20,8	16,2	8,2-31,7	10,9	9,4	6,7-13,1
B4/ Cruz	43,7	42,5	38,7- 46,2	7,9	9,3	7,9-9,7	54,9	60,9	45,9-81,0			
B17/ SAJ	21,2	20,7	16,3- 25,2	8,0	9,5	8,5-10,0	48,3	61,3	45,1-83,3			
B7/ RS	31,6	21,6	15,3- 27,9	5,3	5,9	5,1-6,3	45,5	59,9	29,9-53,5			
B13/ Alm	33,3	29,4	25,1- 33,6	8,3	8,3	8,1-8,5	48,5	51,8	39,2-68,7			
B69/ Alm	32,6	29,0	24,7- 33,2	9,1	8,3	8,1-9,6	52,1	53,7	40,8-70,7			

¹Valores obtidos por extração com água régia e determinação em ICPOES; ²Valores estimados pela regressão; ³Limite de confiança individual estimado a partir da regressão múltipla (p=0,05).

CONCLUSÃO

Em superfície, as maiores correlações entre os metais ocorreram, em ordem decrescente, entre os elementos: cobalto-titânio, alumínio_{PT}-ferro, cobalto-manganês, titânio-manganês, alumínio_{PT}-cromo; em subsuperfície, classificaram-se na seguinte ordem: cobalto-titânio, zinco-ferro, zinco-manganês, cobalto - manganês, ferro-cromo.

As variáveis alumínio_{PT}, silte, CTC, manganês, ferro e titânio apresentaram importância significativa para a estimativa dos teores de metais pesados do solo por meio da regressão linear múltipla.

O cromo, o zinco e o cobalto foram os elementos que apresentaram os melhores coeficientes de determinação e a maior redução do erro residual dentre os metais avaliados por regressão múltipla.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa, pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e à EBDA (Laboratório de Solos), Universidade Federal da Bahia (Laboratório de Petrologia do IGEO) e Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (Laboratórios do CETEC) pelas análises realizadas em seus laboratórios.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p. 1-53, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de estatística e geoestatística**. São Leopoldo: Unisinos, 2003. 165 p.

ARAUJO FILHO, J. C.; CARVALHO, A.; SILVA, F. B. R. Investigações preliminares sobre a pedogênese de horizontes coesos em solos dos tabuleiros costeiros do Nordeste do Brasil. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, Aracaju, 2001. **Anais...** Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, p.123-142. 2001.

BAKER, D. E. C. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy metals in soil**. 2. Ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, p.151-176, 1995.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1985., 329 p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 247 p. 2001.

CORRAR, L. J.; PAULO, E.; DIAS FILHO, J. M. **Análise multivariada**: para os cursos de administração, ciências contábeis e economia. São Paulo: Atlas, 2007, 541p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. il. (EMBRAPA-CNPS. Documento, 1). SNCLS, 1979, 1v.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O Autor, 2008. 230 p.0

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, p. 151-159, 2002.

GOULART JÚNIOR, J. L. B. **Estudo geoquímico orientativo: distribuição de metais traços em solos sobre mineralizações hidrotermais, da seqüência Contendas Mirante (Bahia-Brasil)**. 1987. 179p. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal da Bahia.

HAIR, J.; ANDERSON, R.; TATHAM, R. **Análise multivariada dos dados**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 600 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, Inc, 2001. 413 p.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa - MG: I. Curvas de eluição dos metais; II. Correlação com algumas propriedades físicas do solo In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25, Viçosa, MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos...** Viçosa: SBCS, 1995, p.2333-2338.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

McGRATH, S. P.; CUNLIFFE, C. H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludge. **Journal Science Food Agriculture**, v. 36, p. 794-798, 1985.

MENDONÇA, E. S. Oxidação da matéria orgânica e sua relação com diferentes formas de alumínio de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 25-30, 1995.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, Porto Alegre: Evangraf, 2006, 285 p.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá-DF. **Química Nova**, v. 26, p. 812-820, 2003.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; TILLER, K. G. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge soils. **European Journal of Soil Science**, v. 45, p.419-429, 1997.

NUNES, F. C. **Pedogênese e evolução de solos vermelhos e amarelos de tabuleiros em uma topossequência no Litoral Norte da Bahia**. 2005. 210p. (Dissertação Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador- BA.

RIBEIRO, L. P. **Os latossolos amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador: SEPLANTEC, 1998. 99 p.

ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, p. 217-220, 1983.

SHUMAN, L. M. Chemistry of micronutrients in soils. In: TABATABAI, M. A.; SPARKS, D. L. (Eds). **Chemical processes in soils**. 1. ed. Madison, Wisconsin: Soil Sciences Society of America, 2005, p.293-308. (SSSA Book Series, 8).

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202p. (Tese de Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo.

SOUZA, M. L. P. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Sanare**, v. 5, n. 5, p. 68-75, 1996.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1989. 277 p.