

ANÁLISE DA ESTRUTURA DE DADOS E AGRUPAMENTO DE VARIÁVEIS DE SOLO RELACIONADAS COM A CONCENTRAÇÃO DE ALGUNS METAIS PESADOS

Sérgio Roberto Lemos de CARVALHO¹
Geraldo da Silva VILAS BOAS²
Francisco de Souza FADIGAS³

¹ Licenciado em Química, Engenheiro Agrônomo, Doutor em Geologia, Pesquisador da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola - EBDA; Professor da Faculdade Maria Milza - 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 - 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. Os metais pesados não abundam, normalmente, em estado natural, salvo em zonas muito localizadas, que são consideradas regiões anômalas. A característica mais típica das feições de contaminação é que sua fonte está localizada invariavelmente à superfície. Assim sendo, as contaminações nos solos são mais intensas e, na maioria dos casos, restrita aos horizontes superficiais. O objetivo desta pesquisa é estudar a estrutura dos dados relativos a um conjunto de variáveis do solo e seu uso na formação de grupos por similaridade. A pesquisa foi desenvolvida em áreas protegidas em latossolos derivados da Formação Barreiras em Santo Antônio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição do Almeida e Amélia Rodrigues, coletando-se amostras de solo nas profundidades de 0,0 a 0,2m e 0,8 a 1,0m. A abertura das amostras ocorreu com ataque ácido (água régia) em bloco digestor e a determinação dos pseudo-totais foi realizada por espectrometria em plasma de acoplamento indutivo. A análise de componentes principais e a análise de agrupamento permitiram a identificação de quatro grupos de variáveis e seus metais pesados de influência que caracterizaram as variações encontradas no ambiente dos Tabuleiros Costeiros. As variáveis alumínio, silte, CTC, manganês, ferro e titânio foram as mais importantes para a combinação das técnicas multivariadas de classificação.

Palavras-chave: Metais pesados, análise de agrupamento, teores naturais.

ABSTRACT. Analysis of data structure and grouping for soil parameters according to concentration of some heavy metals. Heavy metals are normally presented in low concentration in natural environment, except for some very limited areas, named anomalous areas. The more typical characteristic of contamination is that source point always comes from soil surface. Then, contaminations are more severe at soil surface, and mostly restricted to the upper horizon. This works aims to analyze the data structure of a set of soil parameters and its use for grouping variables by similarity. The field work was carried out in protected zones in Oxisol derived from Barreiras Formation in the cities of Santo Antônio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição de Almeida and Amélia Rodrigues, where soil samples were collected in 0-0.2 m and 0.8-1.0 m soil depths. An acid The soil samples were digested with acid (acqua regia) into a digestion block and pseudo-total element concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The Principal Components Analysis (PCA) and the cluster analysis (CA) revealed four variables groups and the influencing heavy metals that define the variation pattern found in the Tabuleiros Costeiros environment (studied region). Aluminium, CEC, manganese, iron and titanium were the more important metals for the combination of the multivariable classification techniques.

Keywords: Heavy metals. Cluster analysis. Baseline levels.

INTRODUÇÃO

Os baixos platôs costeiros, também denominados Tabuleiros Costeiros, são superfícies relacionadas aos sedimentos da Formação Barreiras - Terciário Superior, assentadas sobre embasamento cristalino e apresentando altitude entre 20 e 220 m. Em certos trechos da costa nordestina essas superfícies são cortadas em falésias abruptas formando extensos planaltos escarpados

(CINTRA, 1997). No Recôncavo Baiano, os tabuleiros são formados por depósitos sedimentares do Terciário, das Formações Capim Grosso e/ou Barreiras, com predominância dos solos do tipo Latossolos (RIBEIRO, 1998).

Os solos desenvolvidos sobre os tabuleiros apresentam a transformação podzólica como uma feição comum, bem distribuída por todo o domínio dos sedimentos da Formação Barreiras (UCHA, 2000).

Para McBride (1994), o impacto do excesso de metais pesados no solo depende principalmente da quantidade e das formas químicas em que se encontram estes metais. Os metais pesados no solo podem estar presentes em minerais primários e secundários de diferentes formas: solúvel, trocável, ocluso ou fixado aos minerais, precipitados com outros compostos, na biomassa, e complexado na matéria orgânica (OLIVEIRA; COSTA, 2004). Apresentam interações com a fase sólida bastante complexas, envolvendo reações de sorção, precipitação e dissolução, complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica, quanto com a orgânica. Assim, conhecer as quantidades totais e formas biodisponíveis do metal no solo é essencial no diagnóstico da contaminação e definição de estratégias de remediação.

Os óxidos de manganês geralmente contêm elementos traço essenciais para as plantas (cobalto, cobre, zinco, molibdênio) e adsorvem fortemente elementos poluentes como chumbo e cádmio. Apesar de ser um elemento essencial para as plantas, teores elevados de manganês têm efeito tóxico, como é observado em Latossolos Vermelhos da região das Missões no Rio Grande do Sul (MEURER, 2006).

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).

Investigando a correlação entre as concentrações de metais traços em solos sobre mineralizações hidrotermais, Goulart Júnior (1987) encontrou que a principal associação aconteceu entre os metais com o ferro e o manganês, refletindo assim o modo de ocorrência comum nos produtos de alteração do ambiente superficial, ressaltando-se apenas o chumbo, que não apresentou correlação com nenhum metal.

As componentes principais obtidas em uma ACP podem ser usadas para caracterizar fontes poluentes de metais pesados. Krieg e Einax (1994), estudando este tipo de contaminação em diferentes locais na Alemanha, obtiveram um modelo com duas componentes, responsáveis por 92,4% da variância, relacionadas com a profundidade do solo. A primeira componente foi identificada como um fator de contaminação antropogênica (cobre, chumbo, zinco e molibdênio), diminuindo com a profundidade do solo, enquanto a segunda foi associada a fontes geogênicas (sódio, potássio e estrôncio), aumentando com a profundidade.

A maioria dos estudos com metais pesados restringe-se à camada arável dos solos (0 – 0,2m); entretanto, é importante conhecer também o comportamento dos metais nas camadas mais profundas, em especial quando o horizonte B apresenta atributos eletroquímicos diferentes daqueles encontrados no horizonte A, como é o caso dos solos coesos dos tabuleiros. As variações encontradas no solo ocorrem devido ao material originário ou aos diferentes tipos de solo que, de certa forma, refletem as variações das zonas ecológicas.

Diante do exposto, o propósito do presente estudo visou selecionar algumas áreas dentro da região de influência da Formação Barreiras, com o intuito de fornecer subsídios sobre a distribuição dos metais nos solos e os parâmetros operacionais mais eficientes em diferentes ambientes, tanto topográfico quanto pedológico, com o objetivo de estudar a estrutura dos dados relativos a um conjunto de variáveis do solo (ferro, alumínio, titânio, manganês, carbono orgânico, argila, silte, CTC) e seu uso na formação de grupos por similaridade.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar o estudo, foram utilizadas amostras de solo, localizadas nos horizontes A e B de latossolos encontrados em 4 municípios situados na área de domínio dos tabuleiros. As amostras foram coletadas em áreas sob vegetação nativa, com mínima ou nenhuma atividade antrópica, empregada como referência por se tratar de um sistema em equilíbrio e sem histórico de intervenção humana: Santo Antônio de Jesus (Estação Experimental “Waldemar Cova”), Cruz das Almas (Gerência Regional da EBDA – “Mata de Cazuzinha”), Conceição do Almeida (Estação Experimental de Fruticultura Tropical) e Amélia Rodrigues (Estação Experimental de Rio Seco); em Conceição do Almeida (Latosolo Amarelo Distrocoeso argissólico); em Cruz das Almas (Latosolo Amarelo Distrocoeso típico); em Amélia Rodrigues (Latosolo Amarelo Distrocoeso típico); em Santo Antônio de Jesus (Latosolo Amarelo Distrocoeso argissólico).

Foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0,0 - 0,2m 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 142 amostras em cada profundidade. Objetivou-se, assim, obter uma idéia preliminar sobre as concentrações de metais no solo, incluindo as variações decorrentes das alterações das características do solo em subsuperfície (CETESB, 2001).

Após a coleta das amostras, o material foi acondicionado em béqueres de polietileno (previamente lavados com ácido nítrico 10%), lacrados com filme plástico e transportados para o laboratório. 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 contraprova.

Os procedimentos analíticos foram realizados nos laboratórios da Universidade Federal da Bahia (Instituto de Geociências – IGEO), da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA – Pesquisa e Desenvolvimento).

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” para avaliar a significância do coeficiente de correlação, a um nível de significância de até 5% de probabilidade. Para efeito comparativo, realizou-se ainda uma correlação não-paramétrica (Correlação ordinal de *Spearman*) nas duas profundidades estudadas.

Análise de componentes principais - A correlação foi utilizada para uma primeira inspeção dos dados com respeito à associação das variáveis e a ACP para a compressão do conjunto de dados e a virtual associação das variáveis estudadas.

Desta forma, as componentes foram extraídas a partir da matriz de correlação, adotando-se o critério de *Kaiser* (MINGOTTI, 2005; CORRAR et al., 2007); assim, foram mantidas no sistema apenas as componentes relacionadas aos autovalores $\lambda_i \geq 1$, ou seja, mantiveram-se as combinações lineares que conseguem explicar pelo menos a quantidade de variância de uma variável original padronizada; aliado a isto, considerou-se ainda a percentagem da variância acumulada na seleção das componentes.

Utilizou-se a rotação normalizada *Varimax* (CORRAR et al., 2007), que maximiza as variâncias dos *loadings* (cargas fatoriais), promovendo um rearranjo dos autovalores. Os autovetores $> 0,71$ são considerados tipicamente excelentes e $< 0,32$ são considerados muito pobres.

A técnica de análise de componentes principais (ACP) foi aplicada ao conjunto total de dados para verificar qual(is) variável(is) estavam

respondendo pela discriminação dos solos em grupos distintos (SOARES, 2004).

Análise de agrupamento - Para a análise de agrupamento, os dados foram transformados e padronizados para evitar a interferência das diferentes unidades de medida nos cálculos (PARKS, 1966; BROCHAT, 1979).

O algoritmo aglomerativo utilizado foi o método de *Ward* que utiliza a análise de variância para avaliar a distância entre os grupos. Quanto à medida de distância utilizada, escolheu-se a distância euclidiana porque, além de apresentar resultados bastante ajustados com o contexto da pesquisa, segundo Corrar et al. (2007), é uma medida recomendada para o método de *Ward*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estrutura e extração de novas variáveis - A avaliação por meio da análise de componentes principais foi realizada depois da seleção apropriada das variáveis originais, a partir da interpretação estatística dos resultados da análise de correlação, que foi aplicada em diferentes atributos químicos e metais pesados no solo. Os atributos pré-selecionados foram: ferro, alumínio, titânio, manganês, carbono orgânico, argila, silte, CTC e a concentração dos metais pesados (cromo, cobre, cobalto, chumbo, níquel, zinco). Vale considerar que estas variáveis foram ratificadas por uma estimativa “*stepwise*” preliminar realizada por Análise Discriminante, com exceção para o carbono, por efeito de multicolinearidade. Ferro, alumínio e, de certa forma, o manganês encontram-se presentes em altas e constantes concentrações e não são afetadas por atividades antropogênicas (SIMEONOV et al., 2003); o titânio foi selecionado pela sua importante correlação com os metais, além de geralmente ser usado como elemento índice na caracterização da homogeneidade do material em perfis de solo (MOREIRA; BOAVENTURA 2003; MEURER 2006); a argila está diretamente relacionada à adsorção de metais e a CTC que, além de ser um bom indicador da capacidade de armazenamento de cátions no solo, está diretamente relacionada com a matéria orgânica, associada assim a importantes processos de complexação de metais pesados por mecanismos de esfera interna, principalmente em relação ao cobre e chumbo. Como a soma da porcentagem de areia, silte e argila no solo é igual a 100, existe uma combinação linear perfeita entre estas três variáveis e, assim, para que fosse possível obter uma matriz de covariância amostral positiva definida (MINGOTTI, 2005), foi necessário eliminar uma das três frações granulométricas da pesquisa. Desta forma, excluiu-se a variável areia, por apresentar menor quantidade de sítios

de ligação, o que está relacionado a uma menor afinidade adsorptiva com os metais.

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 13 variáveis e 282 amostras de solo, onde os dados foram previamente padronizados, uma vez que existe uma grande variação em ordem de grandeza de seus valores dimensionais. Desta análise extraíram-se quatro componentes denominadas: Fração Argila, Grupo do Mn, Matriz orgânica e Fração Silte.

Dentre as 13 componentes geradas, conforme tabela 3, o modelo apresentado com o espaço dimensional reduzido a quatro componentes (extraídos pelo critério *Kaiser*), responde por um total de 79% da capacidade de explicação da variação total do conjunto de amostras; além disso, as comunalidades, que representam o percentual de explicação que uma variável obteve pela análise de componentes principais, estão entre 0,600 e 0,888.

A matriz antiimagem indica o poder de explicação dos fatores em cada variável analisada. Assim, os valores de MSA (*Measures of Sampling Adequacy*) individuais revelados pela diagonal principal da matriz antiimagem estão todos acima de 0,500, considerados, assim, adequados para a análise, sendo que o titânio apresentou o menor valor e a argila o maior valor.

O resultado obtido utilizando o teste de adequação da medida da amostra – KMO –

Kaiser Meyer Olkin Measure of Sampling Adequacy (0,709), indica que os fatores encontrados conseguem descrever satisfatoriamente as variações dos dados originais. O teste de esfericidade de *Bartlett* também apresentou um valor de significância igual a zero, logo, a redução do espaço dimensional foi adequada. Em suma, vale considerar que todos os índices obtidos para a análise por componentes principais podem ser considerados bastante satisfatórios. Isto indica a consistência entre as variáveis envolvidas para a aplicação da Análise de Componentes Principais.

Descrição sumária dos grupos formados -

Quando se obtêm uma solução fatorial, na qual as variáveis têm carga significativa em um fator, elabora-se uma explicação para o padrão de cargas fatoriais (HAIR et al., 2005). As variáveis com cargas mais altas são consideradas mais importantes e têm maior influência sobre o rótulo selecionado para representar a componente.

A seguir, é apresentada descrição sucinta das principais componentes apresentadas na Tabela 1, confirmadas pelos grupos formados no dendrograma (Figura 1) pela análise de cluster em modo R (*R-mode factor analysis*). A tabela de componentes principais permite verificar quais variáveis melhor explicam cada um dos grupos formados.

Tabela 1. Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada. Método de Rotação: *Varimax* com *Kaiser Normalization*.

Variáveis	COMPONENTES				
	Fração Argila	Grupo do Mn	Matriz orgânica	Fração Silte	Comunalidades
Coeficientes fatoriais (autovetores)					
CTC	-0,492	-0,311	0,605	0,047	0,708
Carbono	-0,669	-0,010	0,502	-0,197	0,739
Silte	0,100	-0,113	0,081	0,924	0,882
Argila	0,810	-0,267	-0,296	0,249	0,878
Ferro	0,878	-0,106	-0,154	-0,251	0,868
Manganês	-0,196	0,814	0,192	-0,382	0,883
Titânio	-0,007	0,893	-0,111	0,019	0,810
Alumínio _{PT}	0,819	-0,162	-0,160	0,159	0,748
Chumbo	0,017	-0,023	0,797	0,018	0,636
Cobalto	-0,048	0,939	-0,060	-0,001	0,888
Zinco	0,765	0,279	0,279	-0,262	0,810
Cobre	-0,140	0,061	0,759	0,040	0,600
Cromo	0,869	-0,049	-0,028	0,245	0,818
Autovalor	4,778	2,754	1,648	1,088	
% da variância total	36,754	21,187	12,679	8,372	
% acumulada	36,754	57,941	70,620	78,992	

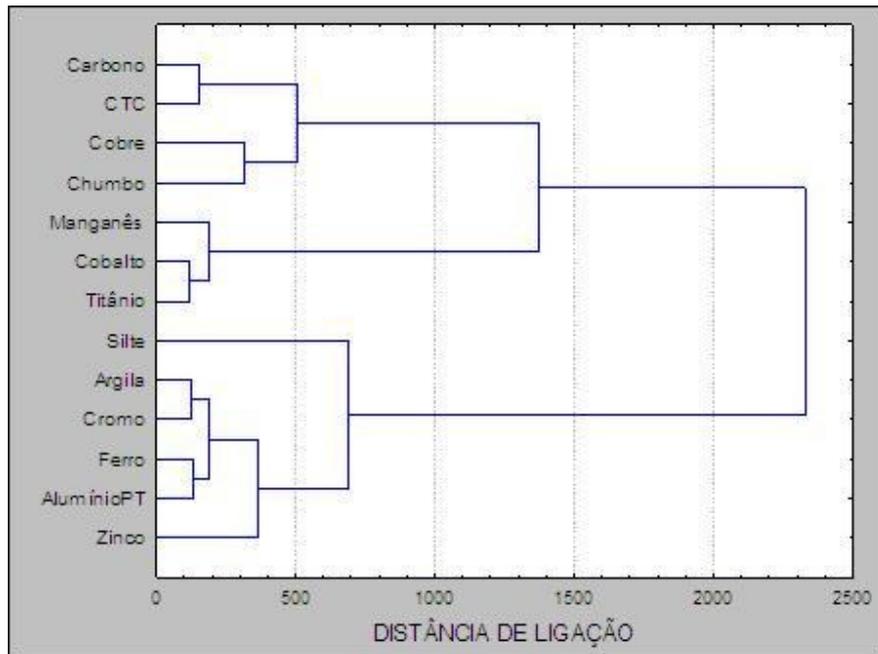


Figura 1. Dendrograma das variáveis determinados nas amostras de solo coletadas no perfil de Latossolos dos Tabuleiros Costeiros.

1ª Grupo: **Fração Argila**

A CP₁, que explica 36,75% da variância total dos dados, é representada pelo alumínio, pelo ferro e pela argila. Considerando que os óxidos de ferro e alumínio estão presentes naturalmente em todos os solos, pode-se inferir que esta componente principal está associada à contribuição natural de metais ao solo, destacando-se a participação do cromo que pode aparecer no estado de oclusão ou inclusão nas estruturas cristalinas dos minerais secundários e, em menor intensidade, a participação do zinco, ambos associados aos dois metais principais.

O fato de os metais pesados deste grupo (cromo e zinco) apresentarem comportamento similar aos elementos formadores dos óxidos (alumínio, ferro e manganês), indica a grande potencialidade do solo em reter metais pesados a partir do mecanismo de adsorção *tipo* esfera interna ou específica, característico dos óxidos de alumínio e ferro, presentes em grande quantidade nos solos tropicais.

2ª Grupo: **Grupo do Manganês**

A segunda componente principal explica 21,19% da variância total dos dados. Os maiores pesos observados corresponderam aos metais manganês, cobalto e titânio, ratificando os dados de correlação obtidos entre estes elementos. Em geral, estes metais não apresentam origem antrópica, e sim na geoquímica das rochas (MOURA et al., 2006). Peso considerável também é observado na variável zinco. Para Soares (2004), o cobalto e o zinco podem ser fortemente retidos na superfície dos óxidos de manganês, por mecanismos de adsorção específica.

3ª Grupo: **Matriz Orgânica**

A terceira componente principal explica 12,68% da variação total dos dados, destacando-se os pesos positivos nas variáveis carbono e CTC, e, associado à matriz de adsorção orgânica, destacam-se os altos pesos para os metais cobre e chumbo.

A presença dos atributos carbono e CTC sugere que o ranqueamento desta componente poderia servir como um indicador de qualidade relacionada à fertilidade do solo, no que se refere a seus atributos químicos. Por outro lado, este grupo apresenta metais que, a depender de suas concentrações, podem estar associados à contaminação antrópica dos solos (MOURA et al., 2006). Desta forma, esta terceira componente também pode ser interpretada como associada à contribuição antrópica.

4ª Grupo: **Grupo do Silte**

A quarta componente principal explica 8,37% da variação total dos dados, demonstrando a forte influência da fração granulométrica silte neste grupo e, com menor expressão, o metal cromo, confirmando dados obtidos por Mosser (1980), quando evidencia a afinidade geoquímica do cromo com esta classe textural.

Classificação das amostras em grupos -

Foram utilizadas como variáveis o conteúdo de silte, as concentrações de titânio, alumínio, ferro, manganês e os valores relativos à CTC, pré-selecionados pela correlação linear e pela análise de componentes principais, processada em modo "R". Apesar de não terem sido incluídas na análise de agrupamento, as variáveis carbono e argila, que apresentam um importante papel funcional no armazenamento de metais pesados

no solo, foram inseridas na tabela de caracterização dos grupos para auxiliar na interpretação de cada composição.

Em cada grupo formado foram calculadas as médias geométricas e o intervalo correspondente ao antilog ($m \pm s$), onde m é a média e s o desvio das concentrações transformadas em \log_{10} . Esta transformação se fez necessária porque os dados de concentração de metais pesados no solo apresentam, em sua maioria, distribuição assimétrica positiva (DAVIES, 1995; MOURA, 2006). Para Martins (2005), a porcentagem das amostras compreendidas no intervalo ($m \pm s$), em cada grupo, pode chegar a 90% para distribuições fortemente assimétricas.

A interpretação do dendrograma, considerando-se um valor de vinte e oito para o coeficiente de distância (Figura 2), permitiu identificar sete grupos (G1 a G7) de amostras mais próximas entre si (Tabelas 2 e 3). As delimitações foram estabelecidas com base na análise visual do dendrograma, na qual foram avaliados os pontos de alta mudança de nível (CRUZ e REGAZZI 2001; MANLY 2008). Analisando a composição dos grupos, constatou-se que a maioria era composta tanto por amostras da camada superficial, quanto da camada subsuperficial, em proporções variadas.

Para Fadigas et al. (2002), isto indica a coerência de utilizar os atributos do solo que têm relação com o teor de metais pesados na formação dos grupos, sem considerar a qual horizonte do solo cada amostra pertence.

A análise das médias obtidas para os atributos constantes na Tabela 2 e para os metais presentes na Tabela 3 permite identificar as variáveis que melhor caracterizam cada grupo. Os grupos, de certa forma, refletem a procedência das amostras, havendo uma maior concentração daquelas oriundas de um mesmo local.

O grupo 1 (G1), que apresenta a segunda maior quantidade de amostras, é caracterizado pelas maiores concentrações de Mn e Ti, porém com o menor valor médio para o alumínio. Em consequência, o G1 apresenta os maiores teores de cobalto, mais associado ao manganês e os menores teores de cromo, metal este mais correlacionado com os minerais de argila. Os teores mais elevados de Mn e Ti neste grupo refletem ainda a sua localização, uma vez que todas as amostras são oriundas do horizonte superficial da Estação Experimental de Conceição do Almeida.

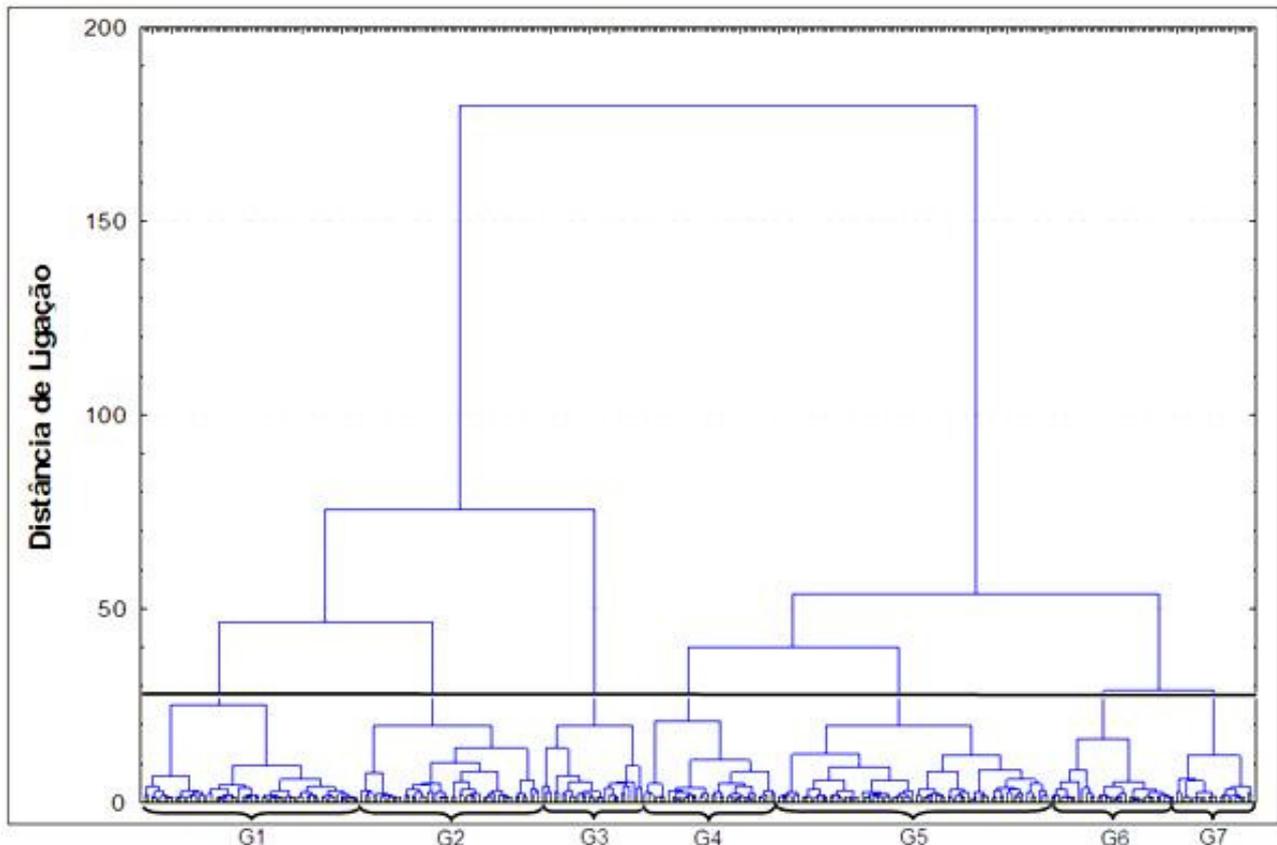


Figura 2. Dendrograma de distribuição dos casos determinados nas amostras de solo coletadas no perfil de solos dos Tabuleiros Costeiros, com indicação dos grupos identificados para a altura de corte considerada.

Tabela 2. Caracterização dos grupos⁽¹⁾ formados pelas amostras de solo em função da CTC e dos seus teores de silte, ferro, manganês, titânio, alumínio, carbono e argila

Grupo	Número casos	Variáveis do Solo															
		Ferro		Alumínio		Silte		CTC		Titânio		Manganês		Carbono		Argila	
		m ¹	s ²	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s
1	55	13,0	± 2,0	47,8	± 9,4	93,9	± 11,4	6,4	± 0,9	4902,1	± 909,3	201,0	± 28,6	8,7	± 1,6	101,7	± 29,0
2	46	12,1	± 4,2	53,3	± 22,5	114,8	± 17,4	7,6	± 1,1	3780,7	± 938,8	153,8	± 30,7	8,9	± 2,3	142,6	± 75,8
3	26	8,3	± 4,6	55,6	± 10,1	116,9	± 26,4	10,6	± 2,3	3145,7	± 1067,0	142,7	± 43,1	12,3	± 2,8	98,5	± 51,8
4	34	21,7	± 5,1	101,8	± 34,3	118,8	± 25,8	5,8	± 1,2	3085,5	± 1111,7	111,2	± 14,1	3,9	± 1,6	385,8	± 85,9
5	69	26,6	± 3,4	111,1	± 23,4	131,9	± 25,3	6,0	± 1,0	4267,6	± 759,4	146,9	± 22,5	4,2	± 2,5	375,8	± 94,9
6	32	34,0	± 3,8	107,7	± 15,9	85,0	± 13,1	5,5	± 0,7	3622,5	± 448,5	160,5	± 25,1	3,3	± 0,8	382,5	± 81,9
7	20	29,2	± 4,0	96,7	± 27,0	83,9	± 13,5	8,6	± 1,3	3483,1	± 801,2	163,7	± 28,6	12,2	± 2,6	153,9	± 20,2
Média Geral		20,7	-	82,0	-	106,5	-	7,2	-	3755,3	-	154,3	-	7,6	-	234,4	-

¹ Média geométrica ² Desvio padrão (1) Grupos obtidos pela análise de cluster, utilizando o método de Ward e a distância Euclidiana – Figura 2.

Tabela 3. Caracterização dos grupos⁽¹⁾ formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr

Grupo		Elemento					
		Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Cr
1	Média ¹	7,0	28,6	11,6	11,2	12,4	26,5
	Intervalo ²	6,4-7,8	27,9-29,5	11,1-12,1	10,7-11,6	11,2-13,8	25,4-27,6
2	Média	7,2	23,2	10,1	7,7	10,2	30,8
	Intervalo	6,4-8,1	21,8-24,7	9,3-11,0	7,2-8,3	9,0-11,6	27,4-34,5
3	Média	11,1	26,3	19,8	6,5	9,6	32,2
	Intervalo	9,2-13,5	24,3-28,4	17,5-22,5	5,7-7,5	7,9-11,7	29,7-34,8
4	Média	4,4	26,1	10,4	6,7	13,6	46,3
	Intervalo	3,7-5,2	24,6-27,7	9,6-11,1	6,4-7,0	11,6-16,0	44,2-48,5
5	Média	6,2	33,2	12,2	8,8	15,5	57,0
	Intervalo	5,5-6,9	32,2-34,2	11,5-12,9	8,5-9,2	13,7-17,6	55,0-59,2
6	Média	6,2	39,2	11,9	7,5	15,9	56,0
	Intervalo	5,4-7,1	37,5-41,0	11,0-13,0	7,2-7,9	13,5-18,9	52,4-59,8
7	Média	7,1	30,9	11,4	6,2	9,9	34,8
	Intervalo	6,1-8,2	28,5-33,4	10,7-12,2	5,8-6,7	8,3-11,8	31,9-38,0

(1) Grupos obtidos pela análise de cluster, utilizando o método de Ward e a distância Euclidiana – Figura.

¹ Média geométrica ² Intervalo de confiança.

O grupo 2 (G2) é bastante semelhante ao grupo 1, apresentando valores baixos para a maioria dos atributos, revelando ainda os menores valores para os metais pesados zinco e chumbo. Este grupo é também composto em sua maioria por amostras do horizonte superficial da Estação de Fruticultura Tropical de Conceição do Almeida e da Estação Experimental de Santo Antônio de Jesus.

O grupo 3 (G3) revela um contraste bastante interessante: apresenta a menor concentração de ferro e de argila, ao passo que revela a maior concentração de carbono, que proporciona assim um destacado valor para a CTC em relação a todos os demais grupos. Desta forma, caracteriza-se pelos maiores teores médios dos elementos que adsorvem fortemente na matriz orgânica coloidal, cobre e chumbo, porém o menor teor para o níquel, metal este associado a fenômenos de co-precipitação (oclusão e inclusão) nos óxidos e hidróxidos de ferro. Este grupo é caracterizado quase que totalmente pelas amostras do horizonte superficial da Estação de Rio Seco.

No grupo 4 (G4), que apresentou o maior teor de argila, é encontrada a menor concentração média para o cobre, além dos baixos valores de concentração para a maioria dos metais pesquisados (zinco, chumbo e cobalto) e ainda de dois metais utilizados para o agrupamento das amostras de solos (titânio e manganês). Neste grupo são encontrados principalmente amostras do horizonte subsuperficial da Estação de Conceição do Almeida, seguidas por um menor número de amostras do horizonte subsuperficial de Rio Seco e Santo Antônio de Jesus.

O grupo 5 (G5), que apresenta o maior número de amostras, é bastante similar ao grupo 4, apresentando como destaque o maior teor de silte e de alumínio dentre todos os grupos, revelando ainda a maior concentração para o metal cromo, além do destacado valor para o níquel. Neste grupo são encontrados principalmente amostras do horizonte subsuperficial de Conceição do Almeida e dos horizontes superficial e subsuperficial de Santo Antônio de Jesus.

O grupo 6 (G6) caracteriza-se pelo forte contraste no quantitativo das matrizes adsorvíveis: apresenta valores elevados para o alumínio e para a argila, destacando-se ainda pelo maior valor médio para o ferro. Apresenta ainda a maior concentração média para o zinco e para o níquel, que são metais geoquimicamente associados ao ferro; revela ainda, porém, a menor concentração de carbono e a menor expressão para a CTC. Neste grupo encontram-se todas amostras do horizonte subsuperficial de Cruz das Almas, além de algumas amostras do horizonte subsuperficial de Santo Antônio de Jesus e Conceição do

Almeida, revelando assim a destacada presença dos óxidos de ferro no solo amostrado.

No grupo 7 (G7), que representa o menor grupo formado, são encontradas concentrações intermediárias para a maioria dos metais pesquisados (zinco, cobre, chumbo, níquel e cromo), além do menor valor para o cobalto. Destaca-se ainda pelo menor teor de silte apresentado. Neste grupo são encontradas todas as amostras da camada superficial de Cruz das Almas.

O uso da análise de agrupamento possibilitou a separação de grupos mais ou menos uniformes e indica que, com base nas características dos solos presentes em cada grupo (silte, manganês, ferro, CTC, titânio e alumínio) e que possuem relação com a concentração dos metais pesados no solo, será possível obter as concentrações naturais de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para os latossolos no ambiente dos Tabuleiros Costeiros.

CONCLUSÕES

A análise de componentes principais e a análise de agrupamento em “modo R” permitiram a identificação de quatro grupos de variáveis que caracterizaram as variações encontradas no ambiente dos Tabuleiros Costeiros. Em ordem decrescente de ponderação, estes grupos (e os metais de sua influência) foram rotulados como: Grupo da fração argila (níquel, cromo e zinco), Grupo do manganês (cobalto e titânio), Grupo da matriz orgânica (cobre e chumbo) e o grupo do silte (cromo).

As variáveis alumínio, silte, CTC, manganês, ferro e titânio foram as mais importantes para a combinação de técnicas multivariadas de classificação.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor. À EBDA pelas análises realizadas no laboratório de Solos. À Universidade Federal da Bahia pelas análises de metais pesados realizadas no laboratório de Petrologia do Instituto de Geociências; e à Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, pelas análises físicas e químicas realizadas nos laboratórios do CETEC - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.

REFERÊNCIAS

BROSCHAT T. K. Principal component analysis in horticultural research. **Hortscience**, Stanford, v. 14, p. 114-117, 1979.

- 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, 2001. 247 p.
- CINTRA F. L. D. **Disponibilidade de água no solo para porta-enxertos de citros em ecossistema de Tabuleiro Costeiro**. 106f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- 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.
- CRUZ, C. D.; REGAZZI, A. J. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. Viçosa: UFV, 2001. 390 p.
- DAVIES, B. E. Lead. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy metals in soil**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 206-220.
- 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**, Campinas, 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. 600p.
- KRIEG, M.; EINAX, J. Chemometric characterization of soil depth profiles. **Journal of Analytical Chemistry**, Moscou, v. 348, n. 8-9, p. 490-495, 1994.
- MANLY, B. J. F. **Métodos estatísticos multivariados: uma introdução**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 229p.
- MARTINS, G. A. **Estatística geral e aplicada**. São Paulo: Atlas, 2005. 421p.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.
- MINGOTTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- 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**, São Paulo, v. 26, p.812-820, 2003.
- MOSSER, C. **Étude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altération et des sédiments**. Strasbourg: Université Louis Pasteur – Institut de Géologie. 1980. 229p. (Mémoire n. 63).
- MOURA, M. C. S. de; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C., MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 429-435, 2006.
- OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitoseqüência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.785-796, 2004.
- PARKS, J. M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems. **Journal of Geology**, Chigaco, v. 74, p. 703-715, 1966.
- RIBEIRO, L. P. **Os latossolos amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador: SEPLANTEC, 1998. 99 p.
- SIMEONOV, V.; STRATIS, J. A.; SAMARA, C.; ZACHARIADIS, G.; VOUTSA, D.; ANTHEMIDIS A.; SOFONIOU, M.; KOUIMTZIS, T. Assessment of the surface water quality in northern Greece. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, n. 17, p. 4119-4124, 2003.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202f. Tese (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**, Paraná, v. 5, n. 5, p. 68-75, 1996.
- UCHA, J. M. **Processos de transformação Latossolo-Espodossolo sobre os sedimentos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros do Litoral Norte do Estado da Bahia**. 2000. 196f. Tese (Doutorado em Geologia), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.