

CONCENTRAÇÕES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM SOLOS DERIVADOS DE SEDIMENTOS DO GRUPO BARREIRAS

Sérgio Roberto CARVALHO¹
Geraldo da Silva VILAS BÔAS²
Francisco de Souza FADIGAS³

¹ Eng. Agrônomo, Químico, Mestre em Manejo de Água e Solo, Doutor em Geologia. Pesquisador da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola – EBDA. Professor da Secretaria de Educação do Estado da Bahia. Professor adjunto da FAMAM e da FACEMP. sergior@ufba.br

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

³ Eng. Agrônomo, Doutor em Agronomia. Professor Associado do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB. fadigas@ufrb.edu.br

RESUMO. Nas anomalias de origem antropogênica, a contaminação de metais apresenta, predominantemente, formas diferentes daquelas de origem natural. Os objetivos deste estudo foram determinar os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Mo e Zn, em condições naturais, visando proporcionar ferramentas para a distinção entre a contribuição natural e a antrópica e propor valores de referência (VR) e limites de tolerância (LT) na avaliação da contaminação de solos oriundos de sedimentos do Grupo Barreiras. A pesquisa foi desenvolvida em latossolos em Santo Antônio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição do Almeida e Amélia Rodrigues, Estado da Bahia. A abertura pseudo-total das amostras ocorreu com ataque ácido e a determinação dos analitos foi realizada por espectrometria em plasma de acoplamento indutivo. As funções de classificação obtidas com o uso da análise discriminante possibilitam a alocação de novas amostras de solos dos Tabuleiros Costeiros nos grupos formados, sendo assim possível conhecer a concentração média (VR) e máxima (LT) dos elementos.

Palavras-chave: Índice geoquímico; Valores orientadores; Teores naturais

ABSTRACT. *Natural contents of heavy metals in soils derived from sediments of Barreiras Group. In anthropogenic anomalies, the metal contamination presents, predominantly, forms different from the natural one. The objective of this study was to determine the concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Mo and Zn, in natural conditions, in order to develop tools for distinction between anthropogenic and natural contribution and to propose reference values and tolerance limits for assessment of soil contamination from sediments of Barreiras Group. The research was carried out on Latosol, at Santo Antonio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição do Almeida and Amélia Rodrigues, municipalities of the Bahia State. Pseudo-total metals were extracted by acid digestion and determined by inductively coupled plasma spectrometry. Classificatory functions were obtained from discriminant analysis, what allowed to insert new soil samples from the Costal Tableland into the formed group, and then to find the average (VR) and maximum concentration (LT).*

Key words: *Geochemical index; reference values; baseline levels*

INTRODUÇÃO

Na Bahia, o material de origem dos solos amarelos dos Tabuleiros Costeiros está relacionado com os sedimentos da Formação Barreiras. Esses sedimentos são constituídos por materiais argilosos, argilo-arenosos ou arenosos, porém sempre bastante meteorizados, tipicamente cauliniticos e pobres em ferro (RIBEIRO, 1998), cuja idade tem sido atribuída ao intervalo Mioceno-inferior/médio- Plioceno (SUGÜIO; NOGUEIRA 1999; ARAI, 2006). Eles repousam discordantemente sobre rochas metamórficas precambrianas do embasamento cristalino e sobre rochas sedimentares da bacia do Recôncavo (Cretáceo inferior).

O baixo teor de elementos básicos do material que deu origem aos sedimentos em minerais ferromagnesianos (granito e gnaiss leuco e mesocrático), a abundância dessas rochas em feldspatos, a possibilidade de transformação direta desse mineral em caulinita sob clima tropical, o alto grau de intemperismo sofrido antes da deposição e as condições úmidas dos sedimentos e dos Tabuleiros Costeiros favoreceram a concentração de caulinita (PINHEIRO, 1974).

Para Oliveira e Costa (2004), o pH, a temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica (CTC), competição por sítios de adsorção, ligação com ânions e composição e força iônica da solução do solo têm influência direta no grau de atividade, mobilidade e biodisponibi-

lidade dos metais pesados. Chesworth (1991) e Soares (2004) incluem, além destes fatores, a quantidade de matéria orgânica e a quantidade e tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos) como propriedades do solo que afetam a retenção e mobilidade de metais pesados.

A poluição do solo por metais está ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies, que dependem de suas interações com o solo (RAIJ; PEECH, 1972). Para Moura *et al.* (2006), os elementos chumbo, cádmio, ferro, cobre, manganês, zinco, cromo, cobalto e níquel são normalmente estudados em solos, pois seus níveis no ambiente podem ser traduzidos em índices confiáveis de fertilidade ou poluição ambiental. Metais como ferro, cobre, zinco e manganês são essenciais, isto é, são indispensáveis aos sistemas biológicos; cobalto e níquel são elementos que colaboram com o desenvolvimento das plantas, mas sua falta não é considerada um fator limitante, enquanto que chumbo, cromo e cádmio são considerados não essenciais e até mesmo tóxicos em quantidades-traço (RAIJ, 1991; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001, MOURA *et al.*, 2006). Os metais essenciais podem também produzir efeitos tóxicos, quando são absorvidos em quantidades elevadas.

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, com exceção do chumbo, que não apresentou correlação com nenhum metal.

Para o diagnóstico de áreas potencialmente poluídas, bem como para o monitoramento de áreas agrícolas é necessária a identificação das concentrações naturalmente encontradas nos solos para que, por meio do processo de comparação com valores referenciais, possa se avaliar se há risco de poluição (THEELEN, 1998). Para as substâncias inorgânicas de interesse ambiental (metais pesados) que ocorrem naturalmente no solo, os valores de referência de qualidade podem ser estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando-se em consideração a variação das propriedades do solo (COUTO, 2006) que influenciam as condições microambientais, resultando em maior ou menor adsorção de metais (CETESB, 2001). Isso enfatiza a importância do conhecimento dos teores naturais de elementos-traço em diferentes solos (FADIGAS *et al.*, 2002), para evitar que níveis irrealistas de remediação sejam impostos em áreas contaminadas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Considerando que na Bahia ainda não foi elaborado um sistema contendo padrões de referência de metais pesados no solo para

avaliação de áreas em relação à contaminação/poluição de metais pesados (contaminação é a introdução de um elemento no sistema apresentando valor acima do background, enquanto que a poluição ocorre quando há efeitos adversos na fisiologia da fauna/flora) e que o uso de valores internacionais pode levar a avaliações inadequadas, uma vez que existem diferenças nas condições climáticas e pedológicas de cada região, a elaboração de valores orientadores (referência e tolerância) no âmbito dos Tabuleiros Costeiros possibilitará um julgamento preliminar de áreas com suspeita de poluição, auxiliando a ação dos órgãos de fiscalização e monitoramento ambiental.

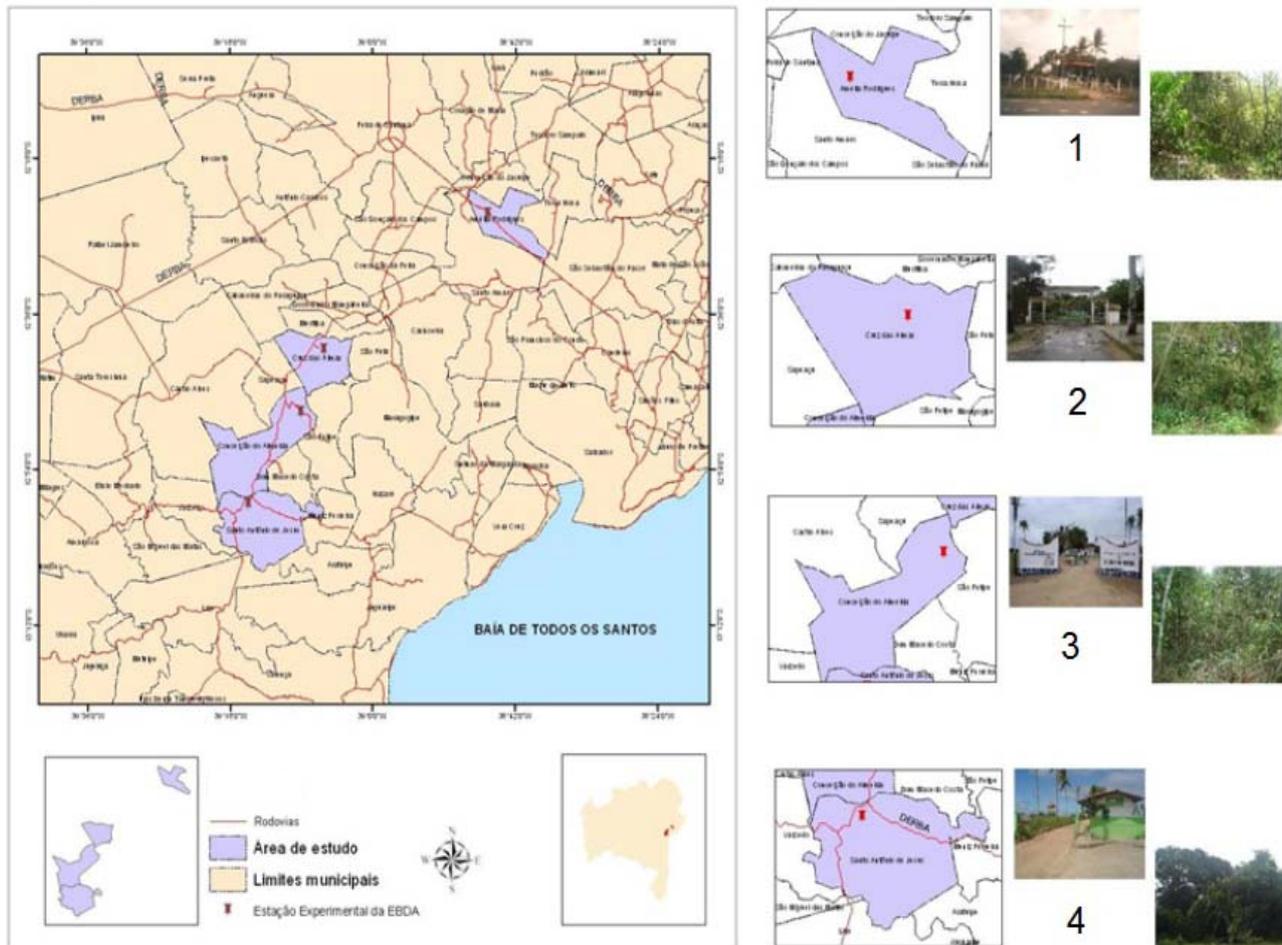
Este trabalho teve como objetivo caracterizar as principais classes de solos dos Tabuleiros Costeiros quanto aos teores pseudo-totais de cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo, molibdênio e zinco, em condições naturais, visando proporcionar ferramentas para a distinção entre a contribuição natural e a antrópica; propor valores de referência (VR) e limites de tolerância (LT) para os solos dos Tabuleiros Costeiros e um modelo para a obtenção dos teores naturais de metais pesados em solos não analisados, a partir do conhecimento de alguns atributos físicos e químicos do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar o estudo, foram utilizadas amostras de solo localizadas nos horizontes A e B de latossolos encontrados em quatro municípios situados na área de domínio dos tabuleiros (Figura 1). As amostras foram coletadas em áreas sob vegetação nativa (mata secundária), com mínima ou nenhuma atividade antrópica, em área protegida da Estação Experimental da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA) em Conceição do Almeida (Latosolo Amarelo Distrocoeso argissólico), na mata de Cazuzinha, pertencente à Gerência Regional da EBDA em Cruz das Almas (Latosolo Amarelo Distrocoeso típico), em área protegida da Estação Experimental da EBDA em Amélia Rodrigues (Latosolo Amarelo Distrocoeso típico) e em área protegida da Estação Experimental da EBDA em Santo Antônio de Jesus (Latosolo Amarelo Distrocoeso argissólico).

Foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0,0 - 0,2m (horizonte A) e 0,8 - 1,0m (horizonte B latossólico), retirando-se 3 amostras simples, para cada profundidade, para obtenção de duas amostras compostas por parcela (superficial e subsuperficial), em um total de 141 amostras em cada profundidade. Objetivou-se, assim, obter uma avaliação referencial sobre as concentrações de metais no solo, incluindo as variações decorrentes das alterações das características do solo em subsuperfície (CETESB, 2001).

Figura 1 - Áreas protegidas das Estações Experimentais da EBDA utilizadas na Pesquisa: 1 – Amélia Rodrigues; 2 – Conceição do Almeida; 3 – Cruz das Almas e 4 – Santo Antônio de Jesus



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 a 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.

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 ($Al^{+3}+H^+$), 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 Físico-Química da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB). Todos os procedimentos foram realizados segundo EMBRAPA (1997).

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica sequencial com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) marca GBC, modelo integra XL, equipado com câmara de nebulização do tipo *cross-flow* e nebulizador *double-pass*. Todas 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 (228,802 nm), Co (308,2), Cr (267,7), Cu (324,8), Mo (202), Pb (220,4), Zn (206,2), Mn (257,6) e Fe (259,9) e altura de observação 10mm; vazão de introdução da amostra de 2,8 mL min^{-1} .

Com os valores dos atributos físicos e químicos, 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 (transformação log-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.

Para dar um caráter de maior abrangência ao banco de dados foram elaborados valores de referência para o solo como um todo, conforme metodologia aplicada por Cetesb (2001), considerando como pressupostos os resultados obtidos por Fadigas et al. (2002), que consideraram mais adequada a ideia de se gerar os valores orientadores a partir de agrupamentos obtidos do estudo das relações entre os atributos do solo com os teores de metais pesados, independente da localização das amostras do solo no perfil.

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 e análise discriminante

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*.

Após o estabelecimento dos grupos, foi utilizada a análise discriminante (AD) com o objetivo de avaliar o grau de acerto na alocação das amostras nos diferentes grupos e obter funções de classificação que possibilitassem o enquadramento de novas amostras. Na análise discriminante os

dados não foram padronizados, pois nesta análise a diferença entre unidades de medida não interfere nos resultados. Além disso, por meio da análise discriminante, gerou-se equações que proporcionaram uma avaliação dos grupos formados *a priori*, como também funções de classificação para a inclusão de novas unidades amostrais.

Para avaliar as funções discriminantes obtidas, foi aplicado o teste de *Lachemburch*, em que uma função é gerada a partir de $(n - 1)$ elementos de toda a amostra, para testar se esses elementos estão corretamente classificados (CORRAR et al., 2007).

Os métodos estatísticos de análise de agrupamento (em modo "R"), análise de componentes principais e análise discriminante foram aplicados, utilizando os softwares *Statistica 7.1*[®] (*data analysis software system*) e *SPSS Statistics 17.0*[®] para interpretação dos dados experimentais gerados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Proposição de valores orientadores

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 percentagem 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 adsorviva com os metais.

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 13 variáveis e 282 amostras de solo, sendo que 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, o modelo apresentado com o espaço dimensional reduzido a quatro componentes, extraídas pelo critério *Kaiser*, conforme Tabela 1, 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.

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 et al., 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.

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

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	

Método de Rotação: *Varimax* com *Kaiser Normalization*

Grupos de amostras obtidos para o perfil

A interpretação do dendrograma, considerando-se um valor de 28 para o coeficiente de distância (Figura 2), permitiu identificar sete grupos (G1 a G7) de amostras mais próximas entre si (Tabela 2). As delimitações foram estabelecidas com base na análise visual do dendrograma, na qual foram avaliados os pontos de alta mudança de nível (CRUZ; 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 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.

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

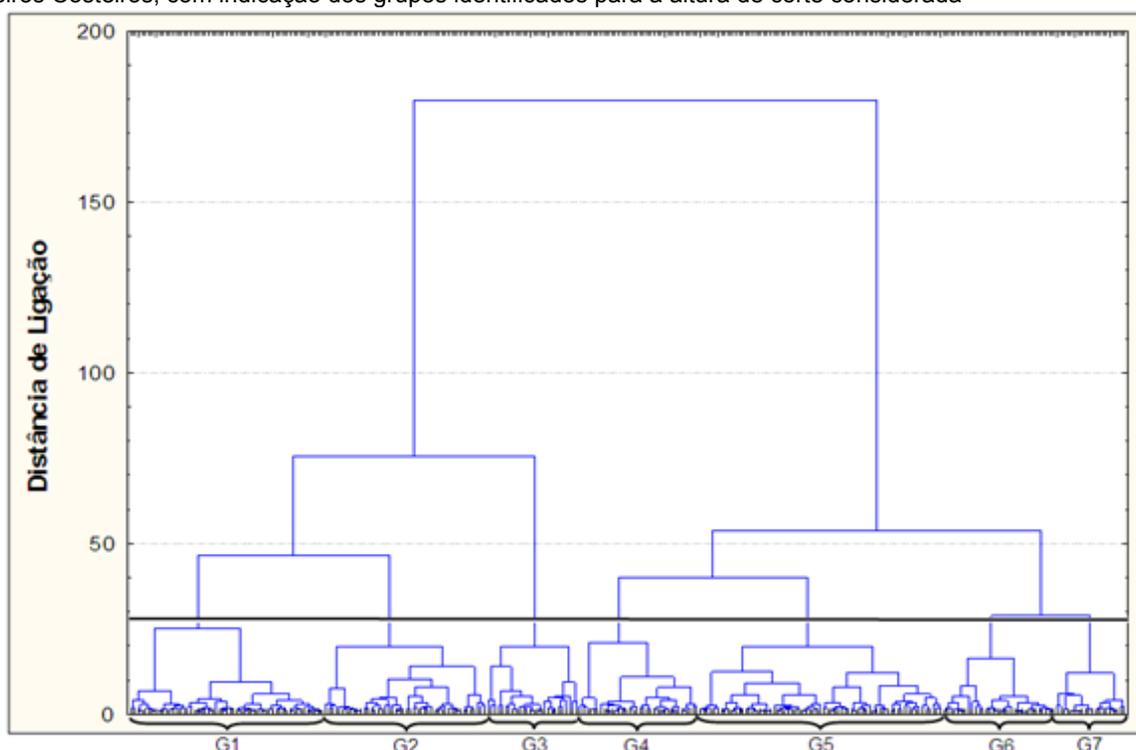


Tabela 2 - Caracterização dos grupos ⁽¹⁾ formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr

Grupo		Elemento					
		Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Cr
		mg kg ⁻¹					
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 Média geométrica ² Intervalo de confiança

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

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.

Valores propostos como referência

Foi estabelecido como valor de referência (Tabela 3) o valor sugerido como sendo a concen-

tração normalmente encontrada nos solos dos Tabuleiros Costeiros, sendo este representado estatisticamente como o quartil superior (75%) da distribuição de freqüências dos dados de cada grupo formado (CETESB, 2001, FADIGAS et al., 2002). Não serão apresentados valores de referência para alumínio, ferro, titânio e manganês, uma vez que estes elementos encontram-se naturalmente nos solos tropicais em alta concentração (CETESB, 2001), assim, não sendo influenciados pela ação antropogênica (FÖRSTNER; WITTMAN, 1979).

Tabela 3 - Valores considerados normais para o teor de Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em solos não poluídos, propostos para uso como valores de referência (VR)

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo ¹ (mg kg ⁻¹)					
1	28,2	12,4	15,7	9,2	30,8	12,8
2	44,0	9,0	13,4	9,2	26,4	12,1
3	37,1	8,3	13,9	14,5	30,0	23,1
4	50,4	7,3	18,2	6,5	29,6	12,1
5	61,1	9,5	23,7	8,2	36,4	14,1
6	58,9	8,1	22,6	7,7	43,4	13,5
7	40,5	7,1	12,2	8,3	34,7	12,5
QSm ²	47	9	18	9	33	14
Fadigas et al. (2002)	41,0	8,0	17,0	25,0	30,0	20,0
Cetesb (2005)	40	13	13	35	60	17

¹ Concentração considerada como normal para os solos pertencentes a cada grupo e que correspondem ao valor do quartil superior (QS) (75%) da distribuição de freqüências dos dados amostrais, em cada grupo.

² Quartil superior médio ponderado entre os grupos.

Para efeito de comparação, relacionou-se os resultados deste trabalho com os obtidos por Fadigas et al. (2002), que estudou um conjunto bastante diversificado de solos brasileiros, a profundidades distintas ao longo do perfil, e os resultados obtidos por Cetesb (2005), em solos do estado de São Paulo em profundidades fixas (0,0 – 0,2m e 0,8 – 1,0m), semelhantes àquelas utilizadas nesta pesquisa. Os metais cobalto, níquel e zinco apresentaram valores mais similares àqueles obtidos por Fadigas et al. (2002), enquanto que o chumbo apresentou um resultado mais próximo ao valor obtido por Cetesb (2005). Destaca-se que, enquanto o cromo apresentou um valor do QSm pouco acima dos dois ensaios citados, o cobre foi encontrado em concentrações bem menores.

As concentrações correspondentes ao QS podem ser consideradas como valores normais para solos que apresentam características similares às dos grupos formados e são propostos para adoção como VR para concentrações naturais de latossolos dos Tabuleiros Costeiros.

Para apoiar/validar as ações de monitoramento ambiental, utilizou-se os dados referentes às concentrações dos metais analisados para propor um limite máximo, até o qual a concentração do elemento ainda fosse considerada como possível de ser encontrada em cada grupo formado (Tabela 4). Assim, de acordo com Fadigas et al. (2002), concentrações superiores a este limite seriam indicativas de que uma dada amostra não apresenta mais a concentração normal nem o valor máximo que seria possível encontrar para amostras semelhantes às do grupo em que se enquadra. Estes limites foram chamados de limites de tolerância (LT) e correspondem ao valor obtido pela expressão antilog ($m + 2s$), onde m é média e s o desvio dos dados transformados em \log_{10} (CROCK et al., 1992; TOBIAS et al., 1997). De acordo com Martins (2005), o limite de tolerância contém aproximadamente 95% das observações amostrais para distribuições simétricas e, praticamente, 100% para distribuições com assimetria elevada.

Tabela 4 - Limite máximo (LT)¹ proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo ² (mg kg ⁻¹)					
1	36,0	15,3	26,6	14,8	35,3	15,9
2	66,6	12,4	24,5	16,6	35,6	17,4
3	47,8	12,8	25,3	28,5	38,9	36,8
4	60,4	8,9	34,1	12,0	36,7	15,8
5	77,4	11,9	44,1	15,4	42,6	19,2
6	80,5	9,6	40,8	13,2	50,3	18,9
7	50,7	8,6	21,1	13,4	43,4	15,0
LTm ³	61	12	33	16	40	19

¹ LT = limite de tolerância² $\text{antilog}_{10}(m + 2s)$, sendo m a média e s o desvio dos dados transformados em \log_{10} .³ limite médio ponderado de tolerância

Como o objetivo deste trabalho é sugerir valores para caracterização das concentrações de metais em solos, que sejam úteis para interpretações do ponto de vista da poluição ambiental, somente o limite superior foi apresentado.

Análise discriminante

Análise dos grupos formados

Na análise discriminante, a comparação do elemento amostral em relação aos grupos candidatos é, em geral, feita pela construção de uma regra matemática de classificação, ou discriminação, fundamentada na teoria das probabilidades (MINGOTTI 2005). Nesta pesquisa, os diversos grupos identificados no dendrograma da análise de agrupamento em "modo Q" foram usados como uma classificação prévia dos grupos possíveis, para, em seguida, serem estabelecidas as funções discriminantes de cada grupo, com o uso da Análise Discriminante Múltipla. No presente estudo, como não havia um conhecimento prévio dos grupos que provavelmente se formariam, admitiu-se que os grupos obtidos por semelhança são aqueles que ocorreriam naturalmente, representando ambientes edáficos comuns nos Tabuleiros Costeiros.

Inicialmente foi realizada uma análise preliminar das variáveis independentes, por meio do teste de igualdade de médias dos grupos (Tabela 5),

verificando-se assim quais as variáveis que melhor discriminam os grupos formados. O elemento ferro apresentou o melhor poder de discriminação entre os grupos, em função do menor valor apresentado para a estatística $Lambda$ de Wilks, enquanto que o titânio apresentou o menor poder discriminador. A tabela também apresenta o teste F-ANOVA que auxilia na interpretação e avaliação da estatística $Lambda$ de Wilks. De acordo com este teste, todas as variáveis rejeitam a hipótese nula (H_0 : as médias dos grupos são iguais), apresentando o grau de significância menor que o nível de significância.

A estimação *Stepwise*, utilizada nesta pesquisa, envolve a inclusão das variáveis independentes na função discriminante, uma por vez, com base em seu poder discriminatório. Assim, o ferro, que apresentou o melhor poder explicativo, foi a variável que iniciou a abordagem *Stepwise*. Por outro lado, o carbono que apresentou baixo poder discriminatório, foi removido durante uma análise discriminante preliminar, provavelmente pelo efeito de multicolinearidade com outras variáveis independentes, uma vez que o teste F-ANOVA ($p < 0,05$) indicou diferença significativa entre as médias dos grupos também para este atributo. Desta forma, devido à multicolinearidade, a variável carbono não contribuiu efetivamente para evidenciar as diferenças entre os grupos formados, deixando de participar da etapa de agrupamento.

Tabela 5 - Teste de igualdade de médias dos grupos formados pelas variáveis

Variável	$Lambda$ de Wilks	F	gl1	gl2	p (significância)
Alumínio	0,351	70,873	6	230	0,000
Ferro	0,162	197,904	6	230	0,000
Silte	0,530	34,006	6	230	0,000
Titânio	0,702	16,300	6	230	0,000
Manganês	0,574	28,450	6	230	0,000
CTC	0,396	58,590	6	230	0,000

Alocação de amostras nos grupos

Para a classificação de cada amostra em um determinado grupo foram geradas as funções de classificação, denominadas funções discriminantes lineares de *Fisher*. Estas funções, apresentadas na

Tabela 6, permitem que uma observação (amostra) seja alocada no grupo após a substituição do valor das variáveis preditivas em cada função. O maior escore obtido indica a que grupo pertence determinada amostra em análise.

Tabela 6 - Funções de classificação obtidas pela análise discriminante para a alocação das amostras nos grupos previamente formados

$$Y_{G1} = 5,638.CTC + 3,249E-03.Ti + 0,222.Mn + 0,267.Sil + 0,985.Fe + 4,194E-02.Al - 70,159$$

$$Y_{G2} = 6,303.CTC + 2,297E-03.Ti + 0,198.Mn + 0,293.Sil + 1,082.Fe + 7,149E-02.Al - 72,011$$

$$Y_{G3} = 8,344.CTC + 1,539E-03.Ti + 0,216.Mn + 0,266.Sil + 0,895.Fe + 0,113.Al - 88,433$$

$$Y_{G4} = 5,330.CTC + 9,145E-05.Ti + 0,179.Mn + 0,293.Sil + 1,605.Fe + 0,178.Al - 73,380$$

$$Y_{G5} = 5,740.CTC + 1,151E-03.Ti + 0,205.Mn + 0,339.Sil + 1,922.Fe + 0,155.Al - 93,808$$

$$Y_{G6} = 6,033.CTC - 1,98E-03.Ti + 0,245.Mn + 0,200.Sil + 2,524.Fe + 0,192.Al - 96,915$$

$$Y_{G7} = 8,307.CTC - 1,70E-03.Ti + 0,257.Mn + 0,179.Sil + 2,318.Fe + 0,200.Al - 108,986$$

Unidades utilizadas: CTC – cmolc dm⁻³; silte, Fe e Al – g kg⁻¹; Mn e Ti – mg kg⁻¹

Validação do uso das funções de classificação

Quando se constrói *matrizes de classificação*, a amostra original é dividida aleatoriamente em dois grupos, um para estimação do modelo (a amostra de análise) e o outro para validar a função discriminante (a amostra de teste), ou seja, para estimar a precisão da previsão.

Em relação às amostras de análise, a percentagem de acertos para a classificação anteriormente obtida na análise de agrupamento é apresentada na Tabela 7. A precisão de classificação de 87,3% é considerada muito alta (CORRAR

et al., 2007); assim, uma média de 87,3% das amostras foram agrupadas em conjuntos que de fato são distintos entre si, em função dos teores de silte, CTC, ferro, titânio, alumínio e manganês; apenas uma pequena percentagem, em média 5,2%, poderia estar compondo grupos diferentes daqueles onde foram inicialmente alocadas. Apesar de as proporções de sucesso serem altas, para Hair *et al.* (2005), elas devem ser comparadas com os critérios de chance máxima (C_{MAX}) e de chance proporcional (C_{PRO}) para avaliar sua verdadeira efetividade.

Tabela 7 - Avaliação do grau de acerto na alocação das amostras nos sete grupos por meio das funções de classificação da análise discriminante múltipla

	Grupo	Total de amostras ¹	Casos classificados corretamente ²	% de acerto ³
Amostras de análise	1,00	46	43	93,5
	2,00	38	27	71,1
	3,00	21	17	81,0
	4,00	27	21	77,8
	5,00	58	54	93,1
	6,00	28	27	96,4
	7,00	19	18	94,7
	Média Geral			87,3
Validação cruzada	1,00	46	42	91,3
	2,00	38	25	65,8
	3,00	21	17	81,0
	4,00	27	17	63,0
	5,00	58	52	89,7
	6,00	28	26	92,9
	7,00	19	17	89,5
	Média Geral			82,7
Amostras de teste	1,00	9	9	100,0
	2,00	8	7	87,5
	3,00	5	5	100,0
	4,00	7	5	71,4
	5,00	11	9	81,8
	6,00	4	4	100,0
	7,00	1	1	100,0
	Média Geral			88,9

¹ Número de amostras classificadas em cada grupo, de acordo com a análise de agrupamento.

² Número de casos classificados corretamente em cada grupo, segundo a análise discriminante.

³ Percentagem de acertos em cada grupo.

A proporção de sucesso (87,3%) excede em muito aos valores C_{MAX} (31 %) e C_{PRO} (21%), evidenciando níveis adequados de significância estatística e prática para os resultados elaborados. Pode-se, assim, considerar que a formação dos grupos possui consistência suficiente para a validação dos valores obtidos para a concentração normal dos metais pesados em cada grupo nas duas situações estudadas.

As amostras referentes à validação cruzada correspondem ao teste de *Lachembruch*, em que cada caso das amostras originais é retirado da amostra e uma nova função é gerada e aplicada sobre ela para verificar a capacidade de classificação. Este teste mostra um grau de acerto 82,7%.

Quanto às amostras de teste, as funções conseguiram classificar 88,9%. Pode-se, então, considerar que os modelos obtidos têm capacidade para realizar, em um ótimo nível, a classificação de novas amostras, isto é, que não contribuíram para a sua composição. Tal procedimento foi fundamental uma vez que, para Hair et al. (2005), o objetivo não é determinar o melhor "ajuste" apenas para os dados da amostra, mas desenvolver um modelo que melhor descreva a população como um todo.

Alocação de novas amostras

Além de avaliar o grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos formados, as funções de classificação de Fisher também podem ser usadas para determinar a que grupo uma nova amostra tem maior probabilidade de pertencer (HAIR *et al.* 2005, CORRAR *et al.* 2007). Para Fadigas *et al.* (2002), este procedimento pode ser de grande utilidade na avaliação de áreas suspeitas de estarem poluídas e para o monitoramento de áreas onde se desenvolvem atividades agrícolas ou industriais. Desta forma, novas amostras de solo podem ser vinculadas a cada um dos grupos formados e, assim, procede-se à comparação com o respectivo valor de referência para cada elemento (Tabela 3), como também com o limite de tolerância (Tabela 4) de cada grupo. A comparação direta entre o valor de concentração obtido pela análise da nova amostra e o VR e LT do grupo em que foi alocada indicará se há ou não motivos para se suspeitar que a área em questão contenha concentrações do elemento além daquela que normalmente teria, em função das variáveis de solo consideradas para a alocação da amostra no grupo.

CONCLUSÕES

As funções de classificação obtidas com o uso da análise discriminante possibilitam a alocação de novas amostras de solos dos Tabuleiros Costeiros nos grupos formados, sendo assim possível

conhecer a concentração média (VR) e máxima (LT) dos elementos Cu, Zn, Co, Cr, Ni e Pb.

Os limites de tolerância (LT) obtidos, em $mg\ kg^{-1}$, (Co: 12; Cr: 61; Cu: 16; Ni: 33; Pb: 19; Zn: 40) podem ser considerados como referenciais para latossolos dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano.

A determinação da concentração de Cu, Zn, Co, Cr, Ni e Pb em uma amostra e sua comparação com o VR e o LT permite avaliar se há motivos para suspeitar que uma determinada área esteja com a concentração de metais acima do que seria esperado, o que pode ser útil no monitoramento ambiental.

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

- ARAI, M. A. Grande Elevação Eustática do Mioceno e Sua Influência na Origem do Grupo Barreiras. In: **Geol. USP Sér. Cient.** São Paulo, 2006. p.1-6.
- BROSCHAT, T. K. Principal component analysis in horticultural research. **Hortscience**, 1979. p.114-117.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Portaria nº 195 de novembro de 2005**. São Paulo: CETESB, 2005. p.1-4
- 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.
- CHESWORTH, W. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT J. T., COX E. R., SHUMAN L. M. WELCH R. M. (Eds). **Soil Science Society of America**. Madison: WI, 1991.
- CORRAR, L. J.; DIAS FILHO, J. M. **Análise multivariada**: para os cursos de administração, ciências contábeis e economia. São Paulo: Atlas, 2007. 541p.

- COUTO, M. L. T. **Atualização dos fatores de exposição e sua influência nos valores de intervenção para solo do Estado de São Paulo.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 214 p.
- CROCK, J. G.; SEVERSON, R. C.; GOUGH, L. P. Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. In: **Water, Air and Soil Pollution.** 1992. p.253-271
- 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. In: **Bragantia**, 2002. p.151-159.
- FÖRSTNER, U., WITTMAN G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment.** Berlin: Springer Verlag, 1979.486 p.
- GOULART JÚNIOR, J. L. B. **Estudo geoquímico orientativo: distribuição de metais traços em solos sobre mineralizações hidrotermais, da Sequência Contendas Mirante (Bahia-Brasil).** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1987. 179p.
- HAIR, J.; ANDERSON, R.; TATHAM, R. **Análise multivariada dos dados.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 600p.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p
- 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
- 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: 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. In: **Química Nova**, 2003. p.812-820.
- 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. In: **Química Nova**, 2006. p.429-435.
- OLIVEIRA T. S., Costa L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosequência do Triângulo Mineiro. In: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2004. p.785-796.
- PARKS, J. M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems. In: **Journal of Geology.** 1966. p.703-715.
- PINHEIRO, D. J. F. **Caracterização mineralógica e tecnológica de algumas argilas do Recôncavo Baiano.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 1974.112 p.
- RAIJ, B. van, PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. In: **Soil Science Society of America Journal.** 1972. p.587-593.
- RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação.** São Paulo: Ceres, 1991. 343p.
- 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. In: **Water Research, Amsterdam.** 2003. p.4119-4124.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (KD) de metais pesados em Solos do Estado de São Paulo.** Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo. 2004. 202p.
- SUGUIO, K.; NOGUEIRA, A. C. R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a Formação Barreiras do Neógeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. In: **Geociências.** São Paulo, 1999. p.461-479
- THEELEN, R. M. C. Concepts in the Netherlands of risk assessment of soil contamination. In: **International Journal of Toxicology.** 1998. p.509-518.
- TOBIÁS, F. J.; BECH, J.; SÁNCHEZ ALGARRA, P. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. In: **The Science of Total Environment.** 1997. p. 63-78.