

MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA NO ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS⁽¹⁾

Henrique de Sá Paye⁽²⁾, Jaime Wilson Vargas de Mello⁽³⁾ & Stefeson Bezerra de Melo⁽⁴⁾

RESUMO

A distribuição natural dos teores de elementos-traço nos solos é muito variável. Assim, o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQs) a partir das médias ou dos intervalos globais de concentração dos elementos, muitas vezes, é pouco adequado. Por essa razão, propôs-se estabelecer os VRQs para elementos-traço no Estado do Espírito Santo, a partir de grupos de solos obtidos com base em atributos físicos e químicos. Foram utilizadas a análise de correlação de Pearson, a análise fatorial com extração dos fatores em componentes principais (AF), a análise de agrupamento hierárquico (AAH) e a análise discriminante (AD). A análise da correlação de Pearson e a análise fatorial revelaram que as variáveis Fe, Mn, Ti, silte+argila e carbono orgânico (CO) são atributos de solo importantes para a distribuição dos elementos-traço nos solos estudados. O uso da análise de agrupamento possibilitou a formação de quatro grupos de solo e diminuiu a variabilidade dos teores de elementos-traço nos solos pela formação de grupos mais homogêneos, além de evidenciar a relação dos diferentes solos em um mesmo grupo com a pedologia e o material de origem. Os VRQs determinados a partir dos grupos de solo, em geral, apresentaram valores inferiores, bem como menor amplitude, entre os percentis 90 e 75, em relação aos obtidos quando se utilizou o universo amostral.

Termos de indexação: elementos potencialmente tóxicos, análise de agrupamento, valores de background.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor apresentada à Universidade Federal de Viçosa – UFV. Recebido para publicação em 18 de agosto de 2011 e aprovado em 7 de março de 2012.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista do CNPQ. E-mail: henriquepaye@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, UFV. E-mail: jwvmello@ufv.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA. CEP 59625-900 Mossoró (RN) E-mail: stefeson@ufersa.edu.br

SUMMARY: MULTIVARIATE ANALYSIS METHODS FOR THE ESTABLISHMENT OF BACKGROUND LEVELS OF TRACE ELEMENTS IN SOILS OF BRAZIL

The distribution of natural levels of trace elements in soils is rather variable. Therefore, the determination of background levels (BLs), based on averages or global intervals of concentration, are mostly unsuitable. This study proposed to establish BLs based on soils with similar properties, grouped by chemical and physical properties based on Pearson's correlation analysis, factor analysis (FA), cluster analysis (CA), and discriminate analysis (DA). The Pearson correlation analysis and factor analysis showed that the variables soil Fe, Mn, Ti, silt + clay and organic carbon (OC) are important for the distribution of trace elements in soils. The cluster analysis allowed the formation of four soil groups, reduced the variability in trace element levels in soils by forming more homogeneous groups, and also showed the relation of different soils within the same group with soil genesis and the parental material. The BLs determined from the soil groups were generally lower than when using all soils together, with narrower range between the percentiles of 90 and 75 %.

Index terms: potentially toxic elements, cluster analysis, natural concentration of trace elements in soil.

INTRODUÇÃO

O solo é um sistema constantemente submetido a perdas e ganhos, translocações e transformações, que contribuem para a formação dos seus diferentes tipos. Logo, a composição dos solos é extremamente diversificada e governada por muitos fatores edafoclimáticos. Nesse contexto, o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQs) ou *background levels* para elementos-traço nos solos a partir de critérios estatísticos simples, seja com base na média, em intervalos de confiança ou em percentis da distribuição de frequência dos dados, apresenta limitações. As principais limitações estão relacionadas à diversidade dos atributos físicos e químicos dos solos, que são determinantes na distribuição dos elementos-traço. Portanto, a definição dos VRQs a partir das médias ou dos intervalos globais de concentração carece de significado, uma vez que há grande variabilidade desses teores entre os diferentes tipos de solo (Fadigas et al., 2006). Com o intuito de minimizar esse problema, propõe-se o uso de técnicas de análise estatística multivariada, como análise fatorial, análise de agrupamento e análise discriminante, para a classificação de amostras de solo em grupos mais homogêneos, levando-se em conta a contribuição conjunta de atributos químicos e físicos associados à migração e a adsorção de elementos-traço nos solos.

As técnicas de análise multivariadas já foram utilizadas em estudos geoquímicos (Moura, 1985; Oliveira et al., 1998; Fadigas et al., 2002) e de inter-relações entre atributos de solo (Correia,

1993; Naidu et al., 1994; Yu et al., 2001; Yongming et al., 2005). Segundo Demétrio (2002), as técnicas multivariadas permitem avaliar simultaneamente um conjunto de características levando-se em consideração as correlações entre elas. Essas técnicas possibilitam inferências sobre conjuntos de dados no nível de significância conhecido, permitindo assim ampla faixa de compreensão da distribuição geral dos resultados.

O presente estudo buscou estabelecer valores de referência de qualidade para As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn em solos de três bacias hidrográficas do Espírito Santo, a partir de técnicas de análise multivariada.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A partir de uma análise conjunta dos mapas de solos e de geologia das bacias hidrográficas Riacho (1.692 km²), Reis Magos (914 km²) e Santa Maria da Vitória (1400 km²), foram selecionados 56 locais para amostragem, de modo que se obtivesse o maior número de ordens de solos e de agrupamentos litológicos representativos do Estado do Espírito Santo. Para isso, foram utilizados planos de informação, com feições do tipo polígono, obtidos a partir do mapa exploratório dos solos (Embrapa, 1978; IBGE, 1985), mapa geológico (Embrapa, 1978; IEMA, 2007) e o mapa de bacias hidrográficas do Estado (IEMA, 2007), todos na escala 1:750.000.

Essas informações foram estruturadas em um sistema de informações geográficas (SIG), e os polígonos resultantes do processo de interseção representaram as unidades de mapeamento (UM) para amostragem.

Coleta das amostras de solo

Para cada local de amostragem, foram coletadas 10 amostras simples, que constituíram uma amostra composta, com auxílio de trado holandês de aço inox, na profundidade de 0–0,2 m. As amostras foram coletadas em locais com mínima ou nenhuma ação antrópica, tal como proposto por Singh & Steinnes (1994). Depois de coletadas, foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA).

Caracterização química, física e extração dos teores totais de elementos-traço

As análises físicas e químicas realizadas em todas as amostras coletadas foram: granulometria, pH em H₂O (Embrapa, 1997), capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e) (Embrapa, 1999) e carbono orgânico total (CO) (Mendonça & Matos, 2005).

Para a extração dos teores totais de As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn, foi utilizado o método EPA 3052 da Environmental Protection Agency (USEPA, 2007), com abertura das amostras em forno micro-ondas, marca CEM, modelo MDS 2000. A dosagem dos elementos químicos no extrato foi obtida por espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES), marca PERKIN ELMER, modelo Optima 3300 DV. Os comprimentos de onda selecionados (λ), os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação praticável para o método (LQP) por ICP-OES estão descritos no quadro 1.

O controle de qualidade do método utilizado para obter os teores totais dos elementos nas amostras foi avaliado por meio das taxas de recuperação de uma amostra de referência certificada SRM 2710-NIST (Montana Soil Highly[®]). A cada sete baterias com seis amostras de solos, foi utilizada uma amostra de referência certificada. Os valores recuperados dos elementos-traço na análise total do material de referência variaram de 81 a 108 % (Quadro 2), encontrando-se dentro da faixa recomendada para a maioria dos elementos estudados (USEPA, 1996). Portanto, os resultados de recuperação dos analitos da amostra certificada atestam a qualidade das análises.

Análise estatística

Os resultados analíticos foram avaliados pela correlação de Pearson e também por técnicas

Quadro 1. Comprimentos de onda selecionados, limites de detecção e limites de quantificação praticável por ICP OES

Elemento	λ	LD ⁽¹⁾	LQP ⁽²⁾
	nm	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg ⁻¹
Mn	259.37	0,32	0,06
Cr	267.71	2,34	0,47
Zn	213.85	3,24	0,65
Pb	220.35	22,68	4,54
Ni	231.60	4,62	0,92
Cd	214.44	0,64	0,13
Cu	324.75	0,13	0,02
Mo	202.03	1,02	0,20
Co	228.61	2,02	0,40
Fe	238.20	6,07	1,21
Al	396.15	31,11	6,22
As	193.69	64,14	12,83
V	290.88	4,62	0,92
Ti	334.94	1,22	0,24

⁽¹⁾ Limite de detecção = 3σ (tg α ¹). ⁽²⁾ Limite de quantificação praticável = LD x fator diluição (FD). FD = 200.

Quadro 2. Teores totais no material de referência de solos certificados SRM 2710 pelo método EPA 3052

Elemento	Teor total ⁽¹⁾	Recuperação ⁽²⁾
	mg kg ⁻¹	%
As	612,31 ± 29,76	97,81
Cd	23,57 ± 0,03	108,13
Co	10,05 ± 0,39	100,54
Cr	36,23 ± 0,21	92,88
Cu	3034,91 ± 38,93	102,87
Mn	8846,09 ± 190,91	87,59
Mo	19,55 ± 0,20	102,90
Ni	11,68 ± 1,03	81,67
Pb	5243,75 ± 101,66	94,79
V	75,17 ± 1,97	98,13
Zn	6755,04 ± 45,79	97,17

⁽¹⁾ Média aritmética de três réplicas ± desvio-padrão. ⁽²⁾ % R = (valor recuperado/valor certificado) x 100.

multivariadas, como a análise fatorial (AF), análise de agrupamento hierárquico (AAH) e análise discriminante (AD). A fim de evitar interferências das unidades de medida nas análises de componentes principais e de agrupamento, os dados foram padronizados, obtendo-se média = 0 e variância = 1. Para a AAH, adotou-se a distância euclidiana como medida de similaridade e o método de Ward para ligar os casos entre si. As 56 amostras de solo foram classificadas, levando-se em consideração a

contribuição conjunta das variáveis silte+argila, CO, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn. Optou-se pela introdução da variável “silte+argila” em substituição aos valores individuais desses atributos, devido a problemas na separação das frações granulométricas a partir dos métodos de dispersão convencionais, sobretudo quando se trata de solos mais oxidícos (Ruiz, 2005). Atribuindo-se o valor 12 para a distância de ligação no dendrograma obtido a partir da análise de agrupamento, foi possível identificar quatro grupos de solos (Figura 1). A validação da classificação das amostras foi realizada pela AD, aplicando-se a distância de Mahalanobis e a probabilidade proporcional ao tamanho do grupo. O conjunto de variáveis utilizadas na AD foi o mesmo empregado na AAH.

Para garantir que as variáveis possuíssem correlações mínimas suficientes para justificar o seu uso na matriz de dados na AF, foi utilizada a análise de correlação de Pearson ($p \leq 0,05$) para 17 variáveis, entre atributos de solo (pH, CO, areia, silte+argila e CTC_e) e os teores de As, Mn, Fe, Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Mo, Co, V e Ti, em um total de 56 amostras de solos. Na AF, os fatores com autovalores maiores que 1,0 foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais foram rotacionados pelo método Varimax. Estabeleceu-se para este estudo o valor de 0,65 para cargas fatoriais significativas. Variáveis com valores de comunalidade menores que 0,50 foram consideradas como não tendo explicação suficiente (Hair Jr. et al., 2009). Os valores de referência de qualidade (VRQs) foram extraídos a partir dos percentis 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados analíticos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Correlações entre os teores de elementos-traço e os atributos químicos e físicos do solo

Correlações significativas foram encontradas principalmente entre o atributo Fe e os elementos Ti, Cr, Zn, Co, V, Mo e As (Quadro 3). Para Kabata-Pendias & Pendias (2001), a correlação encontrada entre esses elementos pode ocorrer porque eles possuem características físico-químicas, como massa atômica, raio iônico e estado de oxidação, semelhantes. Além disso, associações entre esses elementos e a fase mineral dos solos influenciam a correlação entre eles (Dudka, 1992; Ma et al., 1997; Fadigas et al., 2006; Paye et al., 2010).

O pH mostrou correlações significativas apenas com Mn e Zn (Quadro 3). A CTC_e correlacionou-se inversamente com V e positivamente com Mo. O fato de o pH e a CTC_e não terem apresentado correlações significativas com a maioria dos elementos-traço deve-se ao método de extração (Fadigas et al., 2002). Nesse caso, foram extraídos teores totais em meio fortemente ácido, e as correlações significativas com pH e CTC_e , possivelmente são mais evidentes quando se consideram os teores trocáveis e, ou, disponíveis.

O CO apresentou correlações significativas apenas para Ni e Cu (Quadro 3). Esses elementos apresentam grande afinidade pelos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e, por isso, geralmente apresentam-se associados à fração orgânica dos solos (Sparks, 2002).

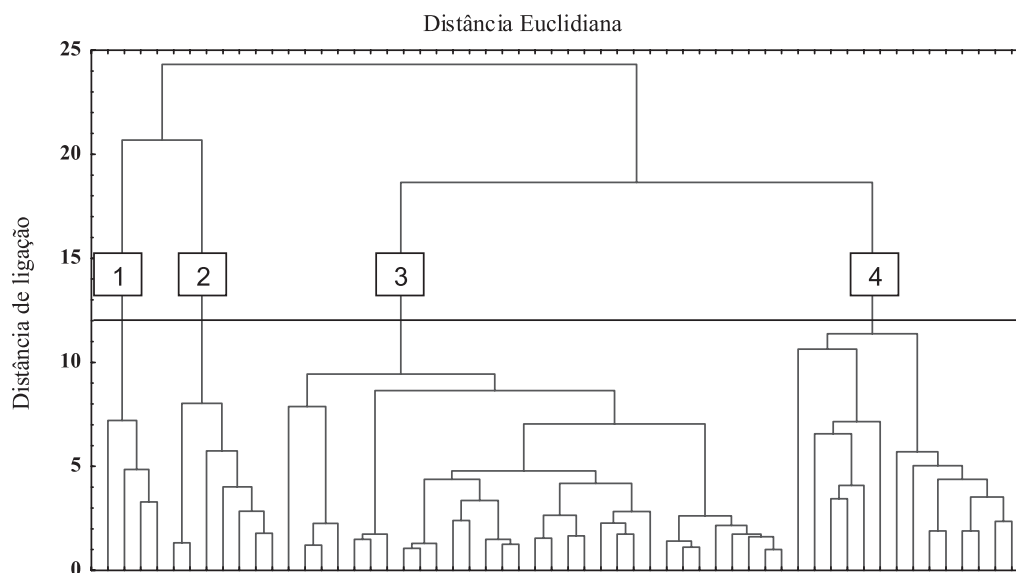


Figura 1. Dendrograma de classificação das amostras de solo em quatro grupos, em função das variáveis silte+argila, CO, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn.

Quadro 3. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre atributos do solo e os teores totais de elementos-traço

Elemento	Fe	pH	CO ⁽¹⁾	Ar ⁽²⁾	Silte+Argila	CTC _e ⁽³⁾
Ti	0,31*	-0,10	-0,03	-0,26	0,26	-0,14
Mn	0,21	0,37*	-0,20	0,08	-0,08	0,08
Cr	0,35*	-0,04	0,20	-0,37*	0,37*	-0,15
Zn	0,27*	0,28*	-0,08	-0,24	0,25	0,00
Pb	-0,02	0,16	-0,09	0,00	0,00	-0,04
Ni	0,22	-0,02	0,28*	-0,55*	0,55*	0,00
Cu	-0,03	-0,08	0,49*	-0,55*	0,55*	0,07
Mo	-0,50*	-0,05	0,11	-0,09	0,09	0,39*
Co	0,40*	0,14	-0,12	-0,30*	0,30*	-0,11
As	-0,33*	-0,02	-0,08	0,10	-0,10	-0,10
V	0,85*	-0,14	-0,03	-0,41*	0,41*	-0,40*

⁽¹⁾ Carbono orgânico. ⁽²⁾ areia. ⁽³⁾ Capacidade de troca catiônica efetiva. *: Significativo a 5 %.

Os teores de silte+argila apresentaram correlação positiva com Cr, Ni, Cu, Co e V. Consequentemente, os teores de areia nesses solos mostraram-se inversamente correlacionados com Cr, Ni, Cu, Co e V. A fração silte e argila contém os principais minerais adsorventes dos solos, como os óxidos de Fe e Al, e, portanto, apresentam grande influência na distribuição de elementos-traço no perfil dos solos (Lee et al., 1997; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Os baixos coeficientes de correlação obtidos para o pH e CTC_e com os elementos-traço indicaram que essas variáveis deveriam ser excluídas da matriz de dados na análise fatorial. Segundo Hair Jr. et al. (2009), para haver fatores verdadeiros, as variáveis deveriam apresentar número substancial de correlações maiores que 0,30. A areia também não entrou na análise fatorial, em razão da colinearidade óbvia dessa variável com silte+argila, o que é indesejável para o modelo fatorial.

Apesar de a variável CO não apresentar boas correlações com a maioria dos elementos-traço, optou-se por mantê-la na matriz de dados, por se reconhecer a importância da matéria orgânica nos processos de adsorção e complexação de alguns elementos-traço e na distribuição desses elementos no solo (Sparks, 2002). As baixas correlações observadas, provavelmente, devem-se às pequenas variações nos teores de CO na maioria das amostras coletadas. Entretanto, no conjunto total de solos, havia algumas amostras da ordem dos Gleissolos, Espodossolos e Cambissolos com teores médios e coeficientes de variação relativamente altos para CO nos horizontes superficiais.

A variável Cd apresentou teores totais abaixo do LD para todas as amostras e, por isso, não foi incluída na análise de correlação e nas análises multivariadas. O elemento Pb apresentou 75 % e o As 84 % dos resultados analíticos abaixo do LPQ

do método (Quadro 1). Apesar da incerteza, no cálculo da média, os teores médios desses elementos nas amostras de solo, com valores acima do LD (Quadro 1), ficaram bem próximos dos teores médios reportados em USEPA (1992) para Pb (10 mg kg⁻¹) e para As (5 mg kg⁻¹). Optou-se então por não retirá-los da matriz de correlação, por entender que esses valores não comprometeriam o resultado da análise de correlação de Pearson. Não obstante, em atenção à resolução do CONAMA 420/2009, os teores de As, Cd e Pb não foram utilizados como variáveis estatísticas na AF, AAH e AD, por apresentarem mais de 40 % dos seus resultados analíticos abaixo do LQP. Para aquelas variáveis que apresentaram menos de 40 % dos seus resultados analíticos abaixo do LQP, os valores foram substituídos pelos respectivos valores de LQP/2 e mantidos na matriz dos dados, conforme estabelece a resolução (CONAMA, 2009).

Análise Fatorial (AF)

A proporção acumulada dos quatro fatores obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar cerca de 80 % da variabilidade total dos dados (Quadro 4). O F1 permitiu estimar a influência sobretudo da variável silte+argila, além de Cu, Ni e CO, para a diferenciação dos solos. Os resultados indicam que o teor de elementos-traço, em especial de Cu e Ni, pode variar, principalmente, em função da textura e do CO dos solos nos horizontes superficiais. A obtenção dos fatores 2, 3 e 4 ressalta a associação de vários elementos-traço com óxidos de ferro, manganês e titânio, ou, ainda, as afinidades geoquímicas entre os elementos conforme a classificação proposta por Goldschmidt (1958).

Os maiores valores para a comunalidade foram obtidos para as variáveis silte+argila, V e Fe. Apesar de o Fe e o V terem apresentado fatores de carga

Quadro 4. Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e elementos-traço e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade

Variável	Eixo Fatorial ⁽¹⁾				Comunalidade
	1	2	3	4	
	Cargas fatoriais ⁽²⁾				
Fe	0,03	0,90	0,18	0,19	0,88
Ti	0,03	0,22	-0,10	0,91	0,81
Mn	-0,13	0,08	0,88	-0,07	0,60
Cr	0,52	0,52	-0,47	0,07	0,79
Zn	0,22	0,10	0,89	0,02	0,80
Ni	0,77	0,32	0,03	-0,14	0,78
Cu	0,82	0,05	0,01	-0,27	0,65
Mo	0,20	-0,63	-0,26	0,31	0,42
Co	0,12	0,22	0,61	0,67	0,87
V	0,26	0,81	0,00	0,44	0,91
CO	0,68	-0,23	-0,16	-0,07	0,46
Silte+Argila	0,87	0,06	0,09	0,30	0,99
Autovalores	4,24	2,78	1,89	1,39	-
Variância total (%)	32,58	21,40	14,58	10,72	-
Variância acumulada (%)	32,58	53,98	68,57	79,29	-

⁽¹⁾ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. ⁽²⁾ Cargas fatoriais $\geq 0,65$ foram consideradas significantes para fins de interpretação.

acima de 0,65 apenas no segundo fator, seus valores de comunalidade foram superiores aos apresentados para CO, Cu e Ni, mostrando a importância dessas variáveis na variabilidade geral dos dados. Por outro lado, o valor da comunalidade para CO foi baixo ($< 0,50$). Entretanto, a carga fatorial para essa variável foi significativa no primeiro fator. Variáveis que apresentam cargas elevadas com fatores que representam grande parte da variância explicada pela solução fatorial são muito expressivas (Cruz & Regazzi, 2001). Nesse caso, manteve-se o CO na matriz de dados para as análises posteriores, por se entender que, mesmo apresentando uma quantia total de variância compartilhada com todas as outras variáveis (comunalidade) insuficiente (Hair Jr. et al., 2009), ainda assim essa variável foi chave para o entendimento da natureza do primeiro fator.

Classificação das amostras em grupos

Analisando a composição dos grupos, verificou-se que todos, com exceção do grupo 1, reuniram solos de várias classes pedológicas e materiais de origem distintos (Quadro 5). O grupo 1 é o único uniforme, formado por amostras de Gleissolos húmicos, situados nas planícies de inundação e terraços aluviais da região centro-norte do Estado, provenientes de um mesmo litotipo (Quadro 5). Esses solos são muito comuns nessa região do Estado e podem ser considerados sistemas coletores e acumuladores. Daí a razão de esse grupo

apresentar os solos com os teores mais elevados de argila, CO total, Cr, Ni, Cu e Mo (Quadros 6 e 7).

O grupo 2 caracteriza-se por reunir solos argilosos e com altos teores de Fe, Mn, Zn, Co e V (Quadro 7). Em média, é o segundo grupo mais argiloso (Quadro 6). Esse grupo apresenta amostras, predominantemente, de Latossolos originários de regiões acidentadas, localizadas nas bacias hidrográficas Reis Magos e Santa Maria da Vitória. Fazem, ainda, parte desse grupo amostras de um Espodossolo, um Argissolo e um Neossolo, originados, respectivamente, de materiais sedimentares, ígneos e metamórficos. Uma característica comum desses solos é sua proximidade geográfica com os Latossolos, o Argissolo e o Neossolo em áreas acidentadas próximas ao litoral centro-norte e com o Espodossolo na baixada, sugerindo que os sedimentos que deram origem ao Espodossolo são provenientes das áreas adjacentes acidentadas.

O grupo 3 destaca-se por reunir o maior número de amostras de solos (Quadro 5) e apresenta, em média, os teores mais elevados de Ti e os menores de Zn (Quadro 7). Esse grupo reúne solos de regiões distintas das três bacias hidrográficas, mas predominam os Latossolos e Cambissolos da região serrana do Estado. Entretanto, há também grande número de Argissolos e alguns Latossolos que se desenvolveram sobre materiais sedimentares das regiões mais baixas, principalmente sedimentos terciários da Formação Barreiras.

Quadro 5. Classes taxonômicas e materiais de origem dos solos nos diferentes grupos

Grupo ⁽¹⁾	Nº de amostras	Classe de solo ⁽²⁾	Material de origem
1	4	G	Sedimentar (sedimentos inconsolidados)
2	7	E, L, R e P	Ígneo, Metamórfico (charnokito, gnaisses e granito), e Sedimentar (sedimentos inconsolidados)
3	31	L, P, C e G	Ígneo, Metamórfico (charnokito, enderbita, granitos e gnaisses), e Sedimentar (colúvio-aluvionares, sedimentos inconsolidados)
4	14	P, L, G, E e R	Sedimentar (sedimentos inconsolidados), Ígneo e Metamórfico (charnokito, gnaisses e mármore)

⁽¹⁾ Grupos obtidos a partir da análise de agrupamento. ⁽²⁾ Simbologia para classe de solo no primeiro nível categórico, segundo Embrapa (2006): Argissolo (P), Cambissolo (C), Espodossolo (E), Gleissolo (G), Latossolo (L) e Neossolo (R).

Quadro 6. Atributos físicos e químicos para os grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento

Grupo	pH H ₂ O	CTC _e ⁽¹⁾	Areia	Silte	Argila	Silte+Argila	CO ⁽²⁾
		cmol _c dm ⁻³	dag kg ⁻¹				
1	4,94	7,06	12,00	23,25	64,75	88,00	13,37
2	5,35	4,39	44,43	13,71	41,86	55,57	2,09
3	4,86	2,71	54,30	7,37	38,33	45,70	2,27
4	4,91	5,58	66,40	6,73	26,87	33,60	1,97

⁽¹⁾ CTC efetiva extraída de acordo com Embrapa (1999). ⁽²⁾ Carbono orgânico total extraído de acordo com Mendonça & Matos (2005).

Quadro 7. Teores totais para 12 elementos nos grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento⁽¹⁾

Grupo	As		Co		Cr		Cu		Fe		Mn	
	m ⁽²⁾	cv ⁽³⁾	m	cv	m	cv	m	cv	m	cv	m	cv
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	(%)	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
1	8,37	46,68	5,09	51,11	59,64	30,31	20,11	81,85	19,03	24,05	52,91	42,93
2	< 6,41	-	17,50	25,72	28,33	56,86	7,24	60,29	36,00	15,91	333,17	52,25
3	7,62	43,42	7,52	41,40	47,75	42,21	3,56	102,36	30,00	28,10	96,21	42,60
4	10,09	67,38	4,74	81,87	24,42	64,55	2,65	82,53	20,00	53,68	132,02	90,11
T ⁽⁴⁾	6,80	94,55	8,64	54,81	41,07	51,69	5,57	123,29	27,30	37,00	131,69	89,60
	Mo		Ni		Pb		Ti		V		Zn	
	m	cv	m	cv	m	cv	m	cv	m	cv	m	cv
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
1	2,55	89,14	15,66	57,93	4,06	88,21	5,82	44,79	77,11	3,48	16,68	63,60
2	0,39	87,99	8,52	95,00	2,64	37,21	8,00	30,75	117,22	26,12	56,22	39,37
3	1,34	150,90	6,13	91,41	3,41	79,99	7,97	28,65	102,64	19,87	14,05	69,94
4	1,85	116,38	3,46	104,85	11,50	165,04	4,62	57,38	51,73	68,37	20,11	100,15
T ⁽⁴⁾	1,43	137,57	6,65	96,47	8,79	158,62	7,00	39,83	91,53	12,12	22,61	87,27

⁽¹⁾ Teores totais extraídos conforme o método EPA 3052. ⁽²⁾ Média aritmética. ⁽³⁾ Coeficiente de variação. ⁽⁴⁾ Teores totais obtidos por Paye et al. (2010) para o universo amostral.

Os grupos 2 e 3 são relativamente semelhantes em relação aos atributos físicos e aos teores de Fe, Mn e Ti (Quadros 6 e 7). Entretanto, os teores de elementos-traço entre esses grupos apresentaram maior variação. Nesse caso, os menores teores

obtidos para a maioria dos elementos-traço no grupo 3 devem-se ao maior número de amostras provenientes de sedimentos terciários da Formação Barreiras, naturalmente pobres nesses elementos (Embrapa, 1978). Em geral, esses dois grupos

mostraram teores intermediários para elementos-traço entre o grupo 1 e o 4, havendo tendência de que a maioria dos elementos analisados diminuísse a partir do grupo 1 (Quadro 7).

O grupo 4 diferencia-se dos demais especialmente pelo número de classes pedológicas diferentes e pela granulometria (Quadros 5 e 6). Os solos desse grupo apresentaram, em média, os teores mais elevados de areia e os menores teores da maioria dos elementos-traço, como Cr, Ni, Cu, CO e V (Quadros 6 e 7). Ainda, esse grupo respondeu pelos menores valores para silte+argila e Co, que são atributos de solos estreitamente associados à presença e aos teores de vários elementos-traço nos solos (Ma et al., 1997; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). As exceções foram o Pb e o As, cujos altos teores devem-se especificamente a dois solos: um Latossolo, mais rico em Pb, e um Neossolo, mais rico em As, ambos originários de depósitos fluviolagunares localizados na bacia hidrográfica Reis Magos. Além desses, mais dois Neossolos desse grupo mostraram enriquecimento com Pb e As, sendo um deles derivado de sedimentos marinhos, o que sugere importante contribuição marinha e fluvial nos teores desses elementos nessa região.

Análise discriminante (AD)

Verificou-se que, em média, 95 % das amostras foram corretamente agrupadas, indicando que 5 % dos solos podem pertencer a grupos diferentes daqueles em que foram inicialmente alocados. Os grupos 1 e 2 foram agrupados adequadamente, ao passo que os grupos 3 e 4 apresentaram amostras mal agrupadas (Quadro 8). Os grupos 3 e 4 possuem, respectivamente, 31 e 14 amostras de solos, das quais apenas uma do grupo 3 e duas do grupo 4 apresentavam-se mal agrupadas. A AD demonstrou

Quadro 8. Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante

Grupo ⁽¹⁾	Total de amostras ⁽²⁾	Acerto ⁽³⁾
		%
1	4	100
2	7	100
3	31	96,77
4	14	85,71
Média geral	-	94,64

⁽¹⁾ Grupos obtidos pela análise de agrupamento. ⁽²⁾ Corresponde ao número de amostras de solos que compõem cada grupo previamente definido pela análise de agrupamento. ⁽³⁾ Percentual de acerto das amostras classificadas em cada grupo, segundo a análise discriminante.

que uma amostra de Latossolo, alocada no grupo 3, teria maior probabilidade de pertencer ao grupo 4. O mesmo ocorreu com uma amostra de Latossolo e uma de Argissolo, alocadas no grupo 4, que teriam maior probabilidade de pertencer ao grupo 3. Dessa forma, a partir das alterações sugeridas pela AD, foram retiradas duas amostras do grupo 4, permanecendo apenas com uma amostra de Argissolo e 13 amostras no total. O grupo 3 passou a compreender praticamente todos os Argissolos e Latossolos da Formação Barreiras do Espírito Santo. No grupo 3 ainda foi incluído um Latossolo desenvolvido sobre depósitos fluviolagunares proveniente do grupo 4. Em compensação, o grupo 4 recebeu um Latossolo da região serrana do Estado, proveniente do grupo 3.

Valores de referência a partir de grupos de solos

A resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece que o VRQ de cada elemento-traço deve ser obtido com base no percentil 75 ou 90 do universo amostral ou para cada tipo de solo (CONAMA, 2011). Um exemplo da utilização desse método em solos do Estado do Espírito Santo pode ser observado no estudo conduzido por Paye et al. (2010). Esses autores coletaram amostras de solo de áreas não impactadas e, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos teores totais de elementos-traço, estabeleceram os VRQs para o Estado. Dessa forma, os valores determinados representaram as concentrações naturais hipotéticas sem levar em conta a variabilidade natural dos atributos físicos e químicos dos solos, que são determinantes na distribuição dos elementos-traço (Matschullat et al., 2000). Nesse caso, espera-se maior número de amostras de solo consideradas *outliers*, visto que o teor de um ou mais elementos nessas amostras não representaria a variabilidade média da base de dados. Paye et al. (2010) observaram essa consequência quando utilizaram o universo amostral para estabelecer valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. Estes autores relataram que grande número de amostras apresentou teores de elementos-traço que extrapolaram o quartil superior (P75) da distribuição de frequência dos dados. Por isso, ao considerar o P90 para estabelecer os VRQs, o valor praticamente dobrou em relação ao P75 para a maioria dos elementos analisados.

Utilizando-se grupos de solos para obter VRQs, o número de amostras com teores de elementos-traço que extrapolam o quartil superior é menor. A classificação das amostras de solo, levando-se em conta a contribuição conjunta de atributos químicos e físicos e dos teores de elementos-traço, em geral, diminuiu a variabilidade dos teores de

elementos-traço entre os diferentes tipos de solo devido à formação de grupos mais homogêneos. Observou-se que o coeficiente de variação dos teores dos elementos-traço nos grupos de solo, em geral, mostrou menor variação quando comparado com valores obtidos para o universo amostral (Quadro 7). Entretanto, constatou-se grande variação dos VRQs obtidos para os elementos-traço entre os grupos de solo (Quadro 9). Essa constatação é coerente, visto que a alocação das amostras em um mesmo grupo, a partir da análise de agrupamento, é uma questão numérica decorrente das semelhanças das variáveis que representam as características usadas para comparar as amostras de solo. Assim, os grupos resultantes devem exibir maior homogeneidade interna e maior heterogeneidade entre grupos (Hair Jr. et al., 2009). Apenas os elementos Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn no grupo 4 e Mo no grupo 3 apresentaram coeficientes de variação superiores aos produzidos pelo universo amostral. Isso ocorreu devido ao maior número de amostras, nesses grupos, que apresentaram teores desses elementos menores que o LQP. Dessa forma, os teores médios para esses elementos dentro dos grupos 3 e 4 foram estimados com maior erro.

Além de diminuir a variabilidade natural dos solos pela classificação das amostras, a obtenção dos grupos de solos também revelou que a distribuição de elementos-traço independe do tipo de solo e que aparentemente não há relação direta com o material de origem. Constatou-se que todos os grupos obtidos pela AAH eram formados por amostras pertencentes a diferentes classes de solo e litologias (Quadro 5). Estudos conduzidos por Fadigas et

al. (2006) para solos brasileiros corroboram os resultados encontrados. Esses autores concluem que classes de solos diferentes podem apresentar atributos químicos e físicos em comum. Portanto, os teores de elementos-traço encontrados nos solos podem variar em função das variações nos atributos químicos e físicos. Por esse motivo, muitos solos de classes pedológicas e litologias diferentes acabaram pertencendo a um mesmo grupo (Quadro 5).

Quanto aos VRQs determinados a partir dos grupos de solo, a maioria apresentou valores inferiores e menor amplitude entre os percentis 90 e 75, em relação aos obtidos quando se utilizou o universo amostral (Quadro 9). O grupo 1 apresentou VRQs superiores apenas para Cr, Cu, Mo e Ni; e o grupo 2, para Co, Cu, Ni e Zn. Já no grupo 3 apenas o P 75 e 90 para Cr e o P 90 para Mo foram superiores aos obtidos para o universo amostral. Por fim, o grupo 4 apresentou o P 75 para Mo, Pb e Zn e o P90 para As, Pb e Zn superiores aos obtidos para o universo amostral. As diferenças entre os VRQs obtidos pelos dois métodos poderiam ser mais evidentes quando houvesse áreas com características geológicas e geomorfológicas bem distintas das demais. No caso dos solos do Estado do Espírito Santo, a homogeneidade dos litotipos, dominada por rochas ígneas ou metamórficas, em geral ácidas de natureza granítica e gnáissica (Paye et al., 2010), contribuíram sobremaneira para obter VRQs para elementos-traço, a partir de grupos de solo, inferiores ou próximos aos obtidos quando se utiliza o universo amostral. Além disso, os grupos formados não apresentaram configuração espacial definida, exceto o grupo 1. Dessa forma, não seria

Quadro 9. Valores de referência de qualidade determinados a partir dos percentis 75 e 90 da distribuição de frequência dos teores de elementos-traço para grupos de solo⁽¹⁾

Elemento	G1		G2		G3		G4		UA ⁽²⁾	
	P 75	P 90	P 75	P90	P 75	P 90	P 75	P 90	P 75	P 90
	mg kg ⁻¹									
As	8,37	11,88	6,41	6,41	6,41	13,17	12,35	18,30	12,83	14,28
Cd	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
Co	6,22	7,07	19,48	22,99	9,31	12,17	7,56	8,92	10,21	14,56
Cr	65,41	77,88	33,47	47,83	57,72	72,71	29,88	36,75	54,13	68,81
Cu	26,92	34,80	9,39	12,89	5,29	9,31	4,52	5,22	5,91	10,78
Mn	60,04	74,86	448,27	557,84	100,66	119,79	192,53	243,68	137,80	253,01
Mo	3,68	4,77	0,43	0,72	1,25	3,54	2,65	3,17	1,74	3,36
Ni	20,01	21,98	12,48	20,01	8,98	12,53	5,45	8,23	9,17	17,22
Pb	4,06	7,28	2,27	3,31	2,27	8,34	6,66	27,90	4,54	8,92
V	79,10	79,53	134,21	150,99	114,74	127,97	67,75	86,60	na ⁽³⁾	na
Zn	22,68	26,62	71,81	80,26	17,55	31,74	31,68	49,21	29,87	49,32

⁽¹⁾ Grupos estabelecidos pela análise de agrupamento e validados por meio da análise discriminante. ⁽²⁾ Percentis obtidos por Paye et al. (2010) para o universo amostral. ⁽³⁾ Dados não avaliados.

conveniente apresentar VRQs para grupos distintos de solos no Espírito Santo, visto que a agilidade e facilidade de entendimento e implementação ficariam comprometidas. Portanto, sugere-se o uso de VRQs obtidos a partir de grupos de solos quando houver necessidade de investigações mais criteriosas, com relação à contaminação e poluição por elementos-traço no solo, por parte dos órgãos de monitoramento ambiental.

CONCLUSÕES

1. A análise fatorial possibilitou resumir a informação contida em atributos químicos e físicos dos solos e identificar a estrutura das relações entre essas variáveis e a distribuição de elementos-traço nos solos do Estado do Espírito Santo.

2. A classificação das amostras de solo, levando-se em conta a contribuição conjunta de atributos químicos e físicos e dos teores de elementos-traço, em geral, diminuiu a variabilidade dos teores desses elementos devido à formação de grupos homogêneos.

3. Os valores de referência de qualidade para elementos-traço obtidos a partir de grupos de solo, de modo geral, não apresentaram diferenças substanciais que se traduziu em vantagens para o gerenciamento das áreas contaminadas no Espírito Santo.

4. Sugere-se o estabelecimento e o uso de valores de referência de qualidade para elementos-traço obtidos a partir de grupos de solo quando: a) houver regiões em um mesmo Estado com características geológicas e geomorfológicas muito distintas das demais; ou b) quando houver necessidade de investigações mais criteriosas com relação à contaminação e poluição do solo por parte dos órgãos de monitoramento ambiental.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo do primeiro autor.

LITERATURA CITADA

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 20 de maio de 2011.

CORREIA, J.R. Uso de técnicas multivariadas no estudo das inter relações de características do solo e a produtividade do eucalipto. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 110p. (Tese de Mestrado)

CRUZ, C.D. & REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 390p.

DEMÉTRIO, C.G.B. Análise multidimensional para dados de cana-de-açúcar. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 2002. 126p. (Tese de Doutorado)

DUDKA, S. Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *Sci Total Environ.*, 121:39-52, 1992.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1978. 461p. (Boletim Técnico, 15)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 370p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

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

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos. *R. Bras. Eng. Agric. Amb.*, 10:699-705, 2006.

GOLDSCHMIDT, V.M. *Geochemistry*. London, Oxford University Press, 1958. 425p.

HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E. & TATHAM, R.L. Análise multivariada de dados. 6.ed. Porto Alegre, Bookman, 2009. 688p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE/EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Mapa Exploratório dos Solos do Estado Espírito Santo. RADAMBRASIL, 1985. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br.htm>>. Acesso em 20 ago. de 2007.

INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO ESPÍRITO SANTO/ IEAMA - ES. Subgerência de geomática. Disponível em: <<http://www.iema.es.gov.br/default.asp.htm>>. Acesso em 20 ago. de 2007.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

- LEE, B.D.; CARTER, B.J.; BASTA, N.T. & WEAVER, B. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:218-233, 1997.
- MA, L.Q.; TAN, F. & HARRIS, W.G. Concentrations and distributions of eleven elements in Florida soils. *J. Environ. Qual.*, 26:769-775, 1997.
- MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R. & REIMANN, C. Geochemical background - can we calculate it? *Environ. Geol.*, 39:990-1000, 2000.
- MENDONÇA, E.S. & MATOS, E.S. *Matéria orgânica do solo: Métodos de análise*. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2005. 107p.
- MOURA, C.V.A. Aplicação de tratamento estatístico multivariado em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de Carajás. *R. Bras. Geoci.*, 15:241-248, 1985.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Europ. J. Soil Sci.*, 45:419-429, 1994.
- OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. & CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *R. Ceres*, 45:359-371, 1998.
- PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FILHO, E.I.F.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B. & FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *R. Bras. C. Solo*, 34:2041-2051, 2010.
- RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão silte+argila. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:297-300, 2005.
- SINGH, B.R. & STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R. & STEWART, B.A, eds. *Advances in soil science: Soil process and water quality*. Lewis, 1994. p.233-237.
- SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. 2.ed. San Diego, Academic Press, 2002. 353p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Washington, Technical Resource Document, 1992. 99p. (EPA/530-SW-87-006-F)
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Soil screening guidance: thecnical background document. Washington, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. EPA SW-846/3052. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em: 19 fev. de 2007.
- YONGMING, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C. & POSMENTIER, E.S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of XI'an, Central China. *Sci. Total Environ.*, 355:176-186, 2005.
- YU, K.C.; TSAI, L.J.; CHEN, S.H. & HO, S.T. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Watter Res.*, 35:2417-2428, 2001.

