

SOLOS E IRRIGAÇÃO

CONCENTRAÇÕES NATURAIS DE METAIS PESADOS EM ALGUMAS CLASSES DE SOLOS BRASILEIROS

FRANCISCO DE SOUZA FADIGAS⁽²⁾; NELSON MOURA BRASIL
DO AMARAL-SOBRINHO⁽³⁾; NELSON MAZUR⁽³⁾;
LÚCIA HELENA CUNHA DOS ANJOS⁽³⁾; ALESSANDRA ALEXANDRE FREIXO⁽⁴⁾

RESUMO

No Brasil ainda não foram definidos os níveis de referência de metais pesados, para avaliação da contaminação do solo. Objetivou-se com este trabalho caracterizar diversos solos brasileiros, em condições naturais, quanto aos teores totais dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn e correlacionar algumas propriedades do solo com a ocorrência desses elementos. Utilizaram-se 162 amostras de solo, da soloteca da Embrapa Solos (RJ), correspondendo aos horizontes A e B de 81 perfis, das principais classes de solos brasileiros, especialmente os Argissolos (27%) e Latossolos (42%). Os teores totais de metais pesados extraídos com água-régia foram analisados em ICP-AES. À exceção do cádmio, as concentrações médias dos metais estudados foram, em geral, inferiores aos valores médios encontrados na literatura internacional, e inferiores aos valores desses metais considerados tóxicos para as plantas. As amostras de solo foram agrupadas por semelhança, utilizando-se como variáveis os conteúdos de argila, silte, Mn e Fe e CTC (T). Estabeleceram-se as faixas de concentrações das variáveis de solos nos diversos grupos e uma aproximação dos teores naturais dos metais pesados para outras amostras de solos com características similares às de cada grupo.

Palavras-chave: teores naturais, análise de agrupamento, componentes principais, água-régia.

ABSTRACT

NATURAL CONTENTS OF HEAVY METALS IN SOME BRAZILIAN SOIL CLASSES

The heavy metals background levels for evaluation of a possible contamination are still not defined in Brazilian soils. The objective of this study was to measure the content of the heavy metals Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, in several Brazilian soils, under natural conditions, and to correlate some soil properties with the occurrence of these elements. Soil samples from EMBRAPA Soils' (RJ) collection were used (162 in total), corresponding to A and B (or C) horizons from 81 profiles, of the main classes of Brazilian soils, especially Ultisols (Argissolos) - 27% and Oxisols (Latosolos) - 42%. Heavy metal levels were determined using an ICP-AES, after extraction with aqua regia. The average metal concentrations were below average values reported in the literature for soils found abroad, with exception to Cd. They were also lower than values considered toxic to plants, including Cd values. Soil samples were clustered by similarity, based on the variables content of clay, silt, Mn, and Fe, and value of soil CEC (T value). This enabled separation of the soil samples in seven groups which have distinct ranges for the soil variables contents, which allowed an estimation of the heavy metals background levels for soil samples with characteristics within the range of each group.

Key words: background levels, cluster analysis, principal components analysis, aqua regia.

⁽¹⁾ Parte da tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Recebido para publicação em 18 de outubro de 2001 e aceito em 31 de maio de 2002. Trabalho realizado com apoio financeiro da FAPERJ.

⁽²⁾ Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia (AGRUFBA) - Câmpus Universitário, 44380 44380-000 Cruz das Almas (BA).

⁽³⁾ Departamento de Solos, UFRRJ, BR 465, km 7, 23850-000 Seropédica (RJ).

⁽⁴⁾ Instituto de Biologia, UFRRJ.

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado "in situ" sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados. Solos com origem em rochas básicas, naturalmente mais ricos em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996). Além disso, esses solos também apresentam maior potencial de disponibilidade de metais para as plantas, em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito + sedimentos do terciário (OLIVEIRA, 1996).

Além da natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos podem influenciar sua concentração em metais pesados (BARONA e ROMERO, 1996; OLIVEIRA, 1996). Em estudo realizado no Paraná, com amostras de Latossolos, Podzólicos, Cambissolo, Litossolo e Terra Roxa Estruturada, encontraram-se correlações positivas entre a quantidade de argila e os teores totais de Cr ($r = 0,88^{**}$), Pb ($r = 0,72^{**}$), Zn ($r = 0,77^{**}$) e Mo ($r = 0,80^{**}$) (SOUZA et al., 1996). De forma similar, foram encontradas correlações positivas entre os teores de argila ($r = 0,70^{**}$) e Fe_2O_3 ($r = 0,58^{**}$) com o Cu total em 22 perfis de solos desenvolvidos sobre diferentes materiais de origem no Estado do Paraná, mas não foram encontradas correlações significativas entre o conteúdo de matéria orgânica e pH com este elemento. Os solos derivados de basalto, além de possuírem os maiores teores de Cu, continham também os maiores teores de óxidos de Fe e Mn, que podem adsorver intensamente esse elemento (SANTOS FILHO e ROCHA, 1982).

O ferro (Fe) e o manganês (Mn) são os metais pesados que normalmente aparecem em maior quantidade nos solos. Suas concentrações, em geral, são muitas vezes maiores que a dos demais elementos, especialmente do Fe. De acordo com MELFI et al. (1979), solos com horizontes relativamente pobres em Fe (teor de $Fe_2O_3 < 50 \text{ g.kg}^{-1}$) ocupam 36,2% do território brasileiro; aqueles com teores de Fe variando entre 50 e 250 g.kg^{-1} representam 58,8% da superfície, enquanto os mais ferríferos (com mais de 250 g.kg^{-1} de Fe_2O_3), apenas 5%.

Os valores médios de concentração de metais pesados, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos. Essas variações decorrem principalmente da diversidade de solos e dos diferentes métodos de extração e análise utilizados. Entre os metais pesados, Cd, Pb, Ni e Cr têm sido normalmente associados à poluição e ao risco ecológico (ROSS, 1994).

No Brasil, realizaram-se alguns levantamentos dos teores de metais pesados, entretanto, ainda não se definiram seus níveis de referência no solo para uma possível avaliação de contaminação. O conhecimento das concentrações naturais poderá servir de suporte para definição de padrões de referência.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os teores de ocorrência natural dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em diversos solos brasileiros e estudar a correlação de algumas propriedades do solo com a ocorrência desses elementos, visando gerar informações para os modelos disponíveis de avaliação de contaminação do solo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se 162 amostras de solo, da soloteca da Embrapa Solos (RJ), coletados nos horizontes A e B de 81 perfis das principais classes de solos existentes no Brasil, especialmente os Argissolos (27%) e Latossolos (42%). Os solos selecionados são predominantemente de origem sedimentar (54% formados de sedimentos Terciários, 6% de sedimentos Quaternários, 11% de rochas sedimentares e 23% derivados de outros materiais) e estavam sob mínima ou nenhuma atividade antrópica, tendo, portanto, teores de metais próximos aos naturalmente determinados em solos (Quadro 1).

As análises de carbono orgânico (C_{org}), pH em água (1:2,5), cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), acidez potencial ($Al^{3+} + H^+$), cálculos da soma de bases (S), capacidade de troca de cátions (T a pH 7,0) e as análises granulométricas foram realizadas conforme metodologia proposta pela EMBRAPA (1997). As análises dos teores totais de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Zn, Ni, Mn e Fe) no solo foram feitas em subamostras de aproximadamente 250 mg de cada amostra (TFSA), triturada em gral até pó fino e passada em peneira número 100 (145 μm). Em seguida, fez-se a extração com água-régia (mistura 3:1 de HCl/HNO₃), em bloco digestor, utilizando uma modificação do método descrito McGRATH e CUNLIFFE (1985). As determinações foram feitas por espectrometria, em plasma de acoplamento indutivo (ICP-AES).

Avaliaram-se os resultados por meio de análise de correlação de Pearson, componentes principais (ACP), análise de agrupamento (AC) e análise discriminante (AD), utilizando o programa Statistica v.5.0 (STATSOFT, 1995). Embora os dados não apresentassem distribuição normal, optou-se por não transformá-los, considerando que a ausência de distribuição normal não é crítica em análise multivariada, quando se trabalha com grande número de amostras ou repetições (STATSOFT, 1995). Para as análises de componentes principais e agrupamento, a fim de evitar a interferência das diferentes unidades de medida nos cálculos, padronizaram-se os dados: média = 1 e variância = 0 (PARKS, 1966; BROCHAT, 1979). Na análise discriminante não se padronizaram os dados, pois nessa análise a diferença entre unidades de medida não interfere nos resultados, e na classificação das amostras utilizou-se a distância generalizada de Mahalanobis (STATSOFT, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Distribuição dos metais pesados e caracterização das amostras

Para avaliar a distribuição das concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Zn, as amostras foram agrupadas por faixa de concentração (Quadro 2). De forma geral, as concentrações médias dos elementos estudados foram inferiores aos valores médios encontrados na literatura internacional (Co - 8 mg.kg⁻¹; Cr - 100 mg.kg⁻¹;

Cu - 30 mg.kg⁻¹; Mn - 600 mg.kg⁻¹; Ni - 40 mg.kg⁻¹; Zn - 50 mg.kg⁻¹), a exceção do Cd (Cd - 0,06 mg.kg⁻¹), e inferiores aos valores considerados tóxicos para as plantas (Cd - 3-8 mg.kg⁻¹; Co - 25-50 mg.kg⁻¹; Cr - 75-100 mg.kg⁻¹; Cu - 60-125 mg.kg⁻¹; Mn - 1 500-2 000 mg.kg⁻¹; Ni - 100 mg.kg⁻¹; Zn - 70 mg.kg⁻¹, inclusive para o Cd (ROSS, 1994). Obtiveram-se os teores médios citados na literatura com a utilização de diferentes métodos de análise. Assim, acredita-se que os menores teores encontrados nos solos pesquisados devem-se à menor eficiência da água-régia na extração de metais pesados, em relação a outros métodos de abertura total (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991). Outro aspecto importante a ser considerado é o fato de que não foram incluídos na amostragem solos formados diretamente sobre rochas básicas, que naturalmente apresentam teores mais elevados de metais pesados (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996).

Aproximadamente 57% das amostras possuem entre 200 e 600 g.kg⁻¹ de argila. A maior parte das amostras (72%) apresentam teores de areia entre 200 e 800 g.kg⁻¹ (Quadro 3). Em geral, as amostras apresentaram baixo teor de silte, das quais 56% continham menos de 100 g.kg⁻¹. Se considerarmos os teores médios desses constituintes, a classe de textura predominante poderia variar entre argilo-arenosa e franco-argilo-arenosa.

Os teores de carbono orgânico em geral são baixos, apresentando 91% das amostras menos de 20 g.kg⁻¹ (Quadro 4). Os valores de T (pH 7,0), em sua maioria (79% das amostras), são considerados baixos a médios (valores menores ou iguais a 10 cmol_c.kg⁻¹). A maioria das amostras (89%) apresentaram pH ≤ 6, das quais 60% apresentaram pH ≤ 5, sendo os solos classificados como extremamente a fortemente ácidos (EMBRAPA, 1999).

Cerca de 90% das amostras continham teores de Fe ≤ 40 g.kg⁻¹, teor considerado baixo (MELFI et al., 1979). Isso se deve, sobretudo, à natureza do material de origem dos solos, em sua maioria constituído por sedimentos.

3.2. Seleção de variáveis representativas

Para selecionar entre as características em estudo aquelas que melhor representassem tais solos, analisou-se a matriz de correlação de Pearson (r a 0,05 de probabilidade) e os resultados da análise de componentes principais (ACP). Os valores das correlações entre C_{org} e pH e as outras características analisadas não foram significativos, bem como os do C_{org} em relação aos metais pesados. Areia e argila

Quadro 1. Classes de solos representadas pelas amostras

Solos ⁽¹⁾	Número de casos	Total
		%
ALISSOLO	2	2
ARGISSOLO	22	2
CAMBISSOLO	4	5
GLEISSOLO	2	2
LATOSSOLO	34	43
LUVISSOLO	3	4
NEOSSOLO	1	1
NITOSSOLO	3	4
PLANOSSOLO	5	6
PLINTOSSOLO	4	5
CHERNOSSOLO	1	1

⁽¹⁾ Classificação do 1º nível taxonômico - Ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 1999).

Quadro 2. Distribuição das amostras por classes de concentração de Cr, Co, Cu, Cd, Ni e Zn

Intervalo ⁽¹⁾	Cr	Co	Cu	Ni	Zn	Intervalo ⁽¹⁾	Cd
mg.kg ⁻¹	% de casos				mg.kg ⁻¹	% de casos	
≤ 10	-	84	≤ 0,5	52	29	≤ 0,5	52
≤ 20	42	99	≤ 1,0	81	65	≤ 1,0	80
≤ 30	-	100	≤ 1,5	93	79	≤ 1,5	90
≤ 40	68	-	≤ 2,0	96	90	≤ 2,0	95
≤ 50	-	-	≤ 2,5	99	94	≤ 2,5	98
≤ 60	87	-	≤ 3,0	100	99	≤ 3,0	99
≤ 80	98	-	≤ 3,5	-	100	≤ 3,5	99
≤ 100	100	-	≤ 4,0	-	-	≤ 4,0	100

(¹) Computado em intervalos de 20 mg.kg⁻¹.

mostraram estar inversa e fortemente relacionadas (-0,94*). Os teores de argila nesses solos mostraram correlação positiva e significativa com o teor de Fe (0,52*), Cd (0,42*), Zn (0,22*), Ni (0,41*) e Cr (0,59*). A relação encontrada entre metais e o teor de argila também tem sido citada em outros estudos (SOUZA et al., 1996; LAVADO et al., 1998). O conteúdo de Fe nas amostras apresentou correlação significativa com todos os metais, sendo sua intensidade maior em relação ao Cd (0,70*), Ni (0,70*), Cr (0,68*) e Zn (0,49*). Em relação ao Cu, as correlações com argila e Fe foram menos intensas, possivelmente pelo fato de não terem sido incluídos na amostragem solos formados diretamente sobre rochas básicas, que naturalmente apresentam teores mais elevados desse elemento, como também de óxidos de Fe e Mn (SANTOS FILHO e ROCHA, 1982).

A análise de componentes principais (Quadro 5) possibilitou examinar as correlações entre as variáveis e identificar e eliminar aquelas que pouco contribuíram para a variação geral (MARDIA et al., 1979). Os dados padronizados das 14 variáveis (características do solo e teores de metais pesados) foram submetidos à ACP, extraindo-se cinco componentes, denominados: grupo do Mn (25%), grupo do Fe (23%), fração mineral (18%), complexo de troca (10%) e efeito comum (8%), que representaram 83% da variância total.

A análise das cargas das variáveis nos componentes e os valores do coeficiente de determinação múltiplos (R²) indicam que pH e C_{org} (Quadro 5) poderiam ser excluídos da análise nas etapas posteriores. No caso do C_{org}, esse comportamento já era esperado, em virtude de sua pequena concentração nas amostras estudadas e por terem sido considerados os horizontes A e B conjuntamente. Além disso, sua concentração é

variável no tempo, pois os compostos de carbono são rapidamente mineralizados em condições tropicais. O uso de adubos orgânicos e material reciclado (composto de lixo, lodo de esgoto, etc.) modificam o conteúdo de C_{org}, podendo alterar os resultados; o C_{org} não apresentou boa correlação com o teor dos metais em estudo. Em relação ao pH, é pouco provável que influencie o conteúdo de metais, pois foram determinados os teores totais extraídos em meio fortemente ácido (água-régia) e não os teores disponíveis ao pH apresentados pelas amostras em solução de KCl (1:2,5).

A argila e a areia variaram inversamente no componente "fração mineral". Essas variáveis são altamente inter-relacionadas (Quadro 5) o que resulta em uma matriz malcondicionada, não podendo ser invertida (STATSOFT, 1995). Para reduzir a redundância de informação entre essas variáveis, a areia foi excluída nas etapas seguintes.

A obtenção das componentes "grupo do Fe" e "grupo do Mn" ressalta a associação de outros metais pesados com esses elementos em solos. Tem sido relatada a adsorção de Co, Ni, Zn e Cu e outros metais pesados, em óxidos de Fe e/ou Mn (FONTES et al., 1985; ROSS et al., 1976; MCKENZIE, 1989). A relação encontrada entre o Fe e o teor total de metais como Ni e Cr coincide com as observações de MAIZ et al. (2000), embora esses autores tenham utilizado a análise fatorial, ao invés de componentes principais para descrever a estrutura das relações entre as variáveis.

3.3. Classificação das amostras em grupos

As amostras de solo (casos) foram agrupadas com base no seu grau de semelhança, com o objetivo de classificá-las em grupos mais ou menos homogêneos (Figura 1). A análise foi processada em modo Q, ou

Quadro 3. Distribuição das amostras em função das faixas de concentração de areia, silte, argila no solo⁽¹⁾

Intervalo	Areia	Silte	Argila
g.kg ⁻¹		% de casos	
0 - 100	-	56	-
101 - 200	13	35	26
201 - 400	14	9	38
401 - 600	29	-	19
601 - 800	29	-	11
801 - 1.000	15	-	6

(¹) Porcentagens por faixa de concentração.

Quadro 4. Distribuição das amostras em função dos intervalos de carbono orgânico, valor T e pH do solo⁽¹⁾

Intervalo	C _{org}	Intervalo	T(CTC)	Intervalo	pH
g.kg ⁻¹	% de casos	cmol _c .kg ⁻¹	% de casos	% de casos	
≤ 5	-	≤ 5	42	≤ 4	10
≤ 10	65	≤ 10	79	≤ 5	60
≤ 20	91	≤ 20	96	≤ 6	89
≤ 30	95	≤ 30	100	≤ 7	96
≤ 40	99	≤ 40	-	≤ 8	98
≤ 50	100	≤ 50	-	≤ 9	100

(¹) Porcentagens por intervalo.

Quadro 5. Extração de componentes principais para variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada⁽¹⁾

Variáveis e metais pesados	Componentes					R ²
	Grupo Mn	Grupo Fe mineral	Fração de troca	Complexo comum	Efeito	
	Coeficientes fatoriais (autovetores)					
Silte	0,53	-0,27	0,62	0,16	0,21	1,00
Argila	-0,12	0,44	0,83	0,08	-0,06	1,00
Areia	-0,04	-0,32	-0,92	-0,12	-0,01	1,00
pH	0,52	0,08	-0,26	-0,26	0,50	0,41
T (CTC)	0,23	0,00	0,39	0,59	0,53	0,58
C _{org}	0,03	0,03	0,09	0,95	-0,05	0,38
Cromo	-0,12	0,87	0,22	0,02	0,13	0,80
Cobalto	0,87	0,27	-0,03	0,00	0,22	0,84
Níquel	0,33	0,81	0,17	0,05	0,31	0,83
Cobre	0,59	0,41	-0,02	-0,02	0,49	0,64
Zinco	0,80	0,23	0,33	0,00	0,14	0,82
Cádmio	0,31	0,63	0,31	-0,06	-0,26	0,56
Manganês	0,88	-0,01	-0,08	0,17	-0,12	0,60
Ferro	0,31	0,82	0,26	0,00	-0,19	0,77
Autovalor	3,45	3,16	2,51	1,40	1,12	-
% da variância total	25	23	18	10	8	-
% acumulada	25	48	66	76	83	-

(¹) Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

seja, com o uso de um coeficiente de distância para medir a similaridade entre as amostras, após a padronização dos dados. Utilizaram-se como variáveis os conteúdos de argila, silte, Mn e Fe e o valor T. Para o agrupamento adotou-se a distância Euclidiana como medida de similaridade, e os casos foram ligados entre si pelo método de Ward (STATSOFT, 1995).

Considerando-se um valor de 14 para o coeficiente de distância (Figura 1), foi possível identificar sete grupos de amostras mais próximas entre si, levando-se em conta a contribuição conjunta das variáveis. Estabeleceram-se as delimitações com base na análise visual do dendrograma, na qual foram avaliados os pontos de alta mudança de nível (MOURA, 1985; CRUZ e REGAZZI, 2001). Calcularam-se as médias e intervalos de confiança para as variáveis e para o teor de cada metal pesado (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Zn), por grupo (Quadros 6 e 7). Analisando a composição dos grupos, constatou-se que todos eram compostos tanto por amostras do horizonte A, quanto do B (ou C), em proporções variadas. Esses resultados indicam estar correta a idéia de utilizar as características do solo que têm relação com o teor de metais pesados na formação dos grupos, sem considerar o horizonte do solo ao qual pertence cada caso.

As amostras do grupo 1 destacam-se por apresentar os maiores teores de Mn e Silte (Quadro 6). Os teores de Co, Cu e Zn também foram os mais elevados, em virtude de sua associação com o Mn (Quadros 5, 6 e 7). A relação obtida com o silte deve-se, possivelmente, à presença de óxidos de Fe e Mn nessa fração granulométrica e à baixa eficiência da dispersão dos solos durante as análises (MELO et al., 2000; KLAMT e REEUWIJK, 2000). Esse grupo é composto por amostras de oito classes diferentes, sendo, portanto, heterogêneo quanto à taxonomia, e contém amostras de solos eutróficos e elevado valor T.

Os grupos 2 e 3 compõem-se, principalmente, de amostras de Argissolos e Latossolos Distróficos e alguns Planossolos. Esses grupos apresentam entre si variações nos teores de argila, Mn e Fe e diferem do grupo 5, em especial, pelos menores teores de argila. Este último é bastante homogêneo e formado quase, exclusivamente, por amostras de Latossolo Amarelo Distrófico.

Pela análise das médias das variáveis, observa-se que o grupo 4 reúne solos com textura argilosa a muito argilosa e com os mais elevados teores de Fe (Quadro 6). O intervalo de concentração desse elemento, aproximadamente de 52 a 72 g.kg⁻¹ (correspondendo de 88 a 122 g.kg⁻¹ de Fe₂O₃), enquadraria as amostras entre os 58,8% de solos

brasileiros que apresentam horizonte superficial contendo entre 50 e 250 g.kg⁻¹ de Fe₂O₃ (MELFI et al., 1979). Esse grupo reúne, predominantemente, amostras do horizonte B (70%) de Latossolos Vermelhos Ácricos e Latossolos Vermelho-Amarelos Distróficos, formados por diversos materiais de origem.

Os grupos 6 e 7 contêm predominantemente amostras de Latossolo Amarelo Distrófico e Argissolo Amarelo Distrófico, seguidas de Planossolos e Plintossolos (Quadro 6). No grupo 6, a maior proporção é de amostras do horizonte A (73%), enquanto no grupo 7 predominam as do B (55%). Os teores de argila e Fe diferenciam esses dois grupos. Tal fato se deve à predominância de amostras do horizonte A no grupo 6, as quais variam entre as classes texturais areia franca e franco-arenosa. Nesse grupo também são encontradas as menores concentrações para todos os metais, possivelmente pela predominância de solos originários de sedimentos Terciários e Quaternários.

O agrupamento das amostras possibilitou conhecer a distribuição das faixas de concentração das variáveis de solos nos diversos grupos, como também obter uma aproximação dos teores naturais dos metais pesados para outras amostras de solos com características similares às de cada grupo (Quadros 6 e 7). Esse conhecimento pode ser útil, como indicação, quando se deseja saber quais as quantidades que supostamente determinada amostra teria se o solo em questão não estivesse poluído ou alterado pelo uso antrópico. Ressaltamos que os valores obtidos são aplicáveis às amostras, cujos valores de argila, silte, T, Mn e Fe estejam dentro ou próximos dos intervalos considerados e não se aplicam a solos formados sobre rochas como basalto, itabirito e serpentinito.

3.4. Aplicação da análise discriminante (AD)

Para avaliar o grau de acerto na distribuição das amostras nos grupos, o resultado do agrupamento foi submetido à AD. A utilização da AD com essa finalidade foi anteriormente proposta por MOURA (1985) e OLIVEIRA (1996), com base no conhecimento de que os grupos de solos utilizados em suas pesquisas seriam diferenciados em função do material de origem. 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 formados naturalmente, representando ambientes edáficos comuns no Brasil. Assim, verificou-se que, em média, 92% das amostras estavam classificadas

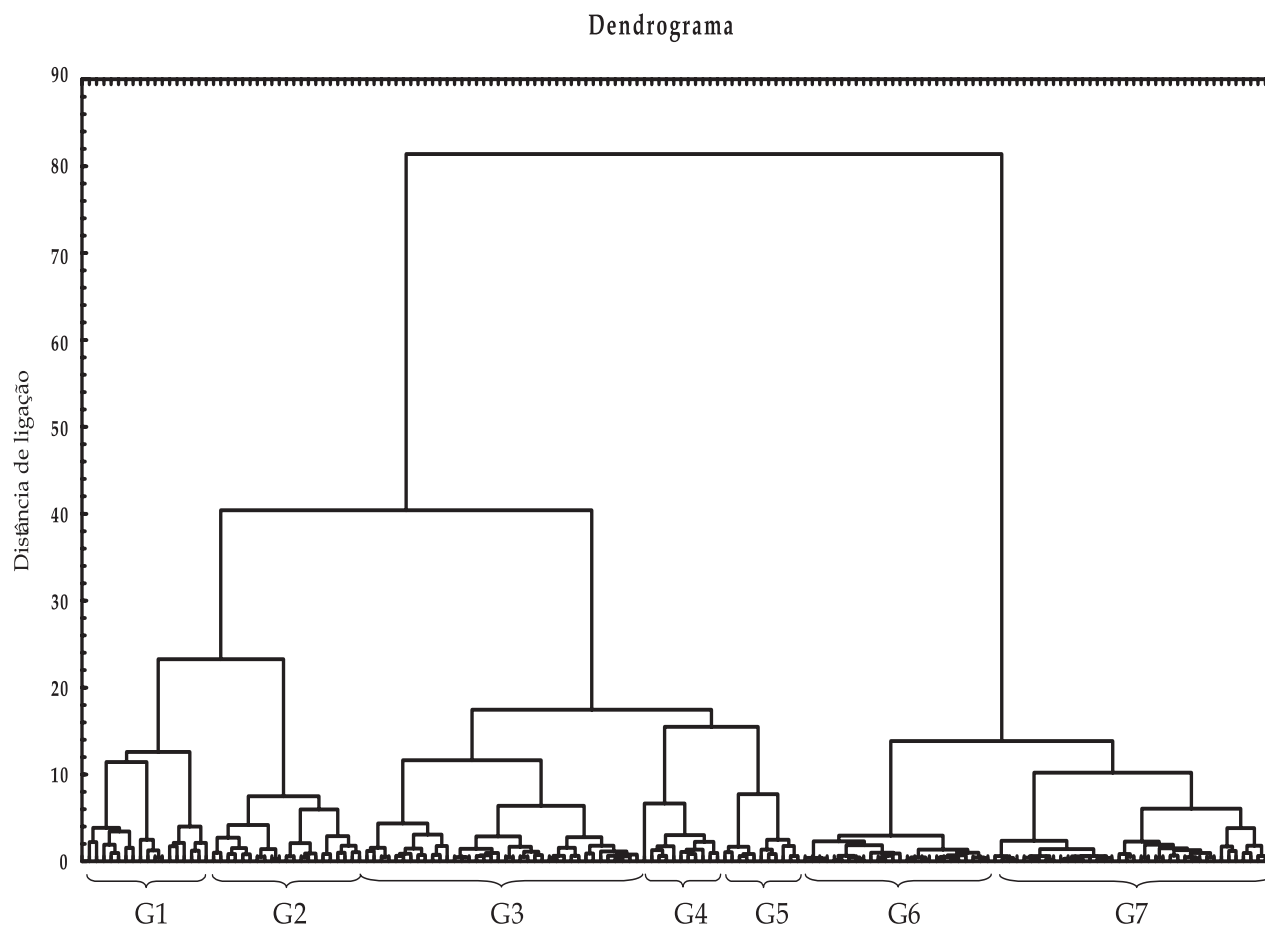


Figura 1. Dendrograma de classificação das amostras de solo em sete grupos em função dos teores de Argila, Silte, C_{org} , T, Fe e Mn. Método de ligação de Ward e distância Euclidiana.

Quadro 6. Grupos formados pelas amostras de solo e seus respectivos teores de silte, argila, ferro e manganês e valor T estimados por intervalo de confiança ($p = 0,05$)⁽¹⁾

Grupo	Casos	T		Silte		Argila		Fe		Mn	
		— $cmol_c.kg^{-1}$ —		— $g.kg^{-1}$ —		— $g.kg^{-1}$ —		— $mg.kg^{-1}$ —			
1	17	17	±4	249	±37	416	±96	21,00	±4,23	394	±174
2	21	6	±1	144	±21	236	±45	21,48	±5,13	357	±69
3	38	8	±1	104	±10	456	±33	31,23	±2,88	142	±38
4	11	6	±2	86	±22	647	±123	62,38	±9,73	126	±47
5	11	11	±3	106	±32	827	±52	23,65	±4,07	68	±34
6	26	4	±1	36	±8	122	±20	5,90	±1,24	57	±17
7	38	5	±1	81	±11	264	±26	11,81	±1,75	63	±15
Média geral		8	-	115	-	424	-	25,35	-	172	-

⁽¹⁾ Grupos obtidos pela análise de cluster, utilizando o método Ward e a distância Euclidiana - Figura 1. Valores em negrito representam as médias das variáveis em cada grupo.

Quadro 7. Teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Zn estimados por intervalo de confiança ($p = 0,05$) para cada grupo formado⁽¹⁾

Grupo	Elemento											
	Cr		Co		Ni		Cu		Zn		Cd	
	mg.kg ⁻¹											
1	30,0	± 10,2	9,6	±2,9	19,5	±7,7	14,3	±4,8	37,8	±8,1	0,8	±0,2
2	21,1	± 8,7	7,8	±1,8	10,8	±4,6	10,6	±5,3	23,4	±5,6	0,7	±0,2
3	38,4	± 5,8	6,3	±1,4	17,1	±3,0	12,4	±3,7	26,0	±4,1	1,0	±0,2
4	75,0	± 9,8	5,3	±2,9	29,9	±4,7	8,0	±3,7	21,2	±6,7	1,8	±0,7
5	54,5	± 7,8	2,1	±0,6	13,6	±2,0	3,2	±1,4	13,5	±3,6	0,4	±0,1
6	9,6	± 2,4	1,7	±0,3	2,7	±0,6	1,6	±0,4	5,4	±1,0	0,2	±0,1
7	25,3	± 4,6	2,9	±0,8	7,3	±1,5	3,1	±1,1	11,4	±2,3	0,3	±0,1
Média geral	36	-	5	-	14	-	8	-	20	-	1	-

(¹) Grupos obtidos pela análise de cluster, utilizando o método Ward e a distância Euclidiana - Figura 1. Valores em negrito representam as médias das variáveis em cada grupo.

Quadro 8. Classificação dos casos (amostras) nos grupos definidos pela análise de agrupamento⁽¹⁾

Grupos	Total de amostras ⁽²⁾	Casos classificados corretamente ⁽³⁾	Acerto
			%
1	17	17	100
2	21	15	71
3	38	36	95
4	11	11	100
5	11	10	91
6	26	24	92
7	38	36	95
Média geral⁽⁴⁾	-	-	92

(¹) Grupos obtidos pela análise de cluster, utilizando o método Ward e a distância Euclidiana - Figura 1. (²) Número de amostras classificadas em cada grupo, de acordo com a análise de agrupamento. (³) Número de casos classificados corretamente em cada grupo, segundo a análise discriminante.

corretamente, exceto no grupo 2, em que 71% dos casos foram classificados corretamente (Quadro 8). Das 21 amostras inicialmente alocadas no grupo 2, quatro deveriam estar no grupo 3. Dessas amostras, três são de Latossolo Vermelho Distrófico e uma de Latossolo Amarelo Distrófico e sua separação em relação ao grupo 2 deveu-se aos teores de Fe superiores à média do grupo. As duas amostras que deveriam estar no grupo 6 se diferenciaram do grupo 2 pelos baixos teores de argila.

4. CONCLUSÕES

1. As variáveis conteúdo de argila, silte, Mn e Fe e o valor T foram as que apresentaram melhor correlação com os teores de metais pesados para os solos estudados.

2. Os intervalos de concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, e Zn podem ser considerados como os teores que os solos de cada grupo têm, em condições naturais, e dão uma indicação para avaliar preliminarmente áreas com suspeita de poluição, cujos solos possuam características similares às deste estudo.

3. O uso da análise de componentes principais mostrou ser uma ferramenta útil no estudo das relações entre os atributos do solo e o teor de metais pesados, auxiliando na escolha de variáveis representativas dessas relações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARONA, A.; ROMERO, F. Distribution of metals in soils and relationships among fractions by principal component analysis. *Soil Technology*, Cremlingen, v.8, p.303-319, 1996.

- BROCHAT, T.K. Principal component analysis in horticultural research. *HortScience*, Alexandria, v.4, n.2, p.114-117, 1979.
- CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. *Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético*. Viçosa: UFV, 2001. 390p.
- EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de Métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212p. (Série Documentos, 1).
- EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412p.
- FONTES, M.R.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Concreções ferruginosas de alguns solos Brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.9, p.113-117, 1985.
- KLAMT, E.; REEUWIJK, L.P. van. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of Ferralsols and related soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.24, n.3, p.573-587, 2000.
- LAVADO, R.S.; RODRÍGUEZ, M.B.; SCHEINER, J.D., et al. Heavy metals in soils of Argentina: comparison between urban and agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.29, n.11-14, p.1913-1917, 1998.
- MAIZ, I.; ARAMBARRI, I.; GARCIA, R. et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, Barking, v.110, p.3-9, 2000.
- MARDIA, K.V.; KENT, J.T.; BIBBY, J.M. *Multivariate analysis*. London: Academic Press, 1979.
- McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of Science of Food and Agriculture*, Barking, v.36, p.794-798, 1985.
- McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.). *Minerals in soil environment*. Madison: SSSA, 1989. p.439-465. (Book Series, 1)
- MELFI, A.J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, p.47-54, 1979.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. et al. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.24, n.2, p.269-284, 2000.
- MOURA, C.V.A. Aplicação de tratamento estatístico multivariante em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de carajás (alvo 2 - corpo 4). *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.15, n.3, p.241-248, 1985.
- OLIVEIRA, T.S. *Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos*. 1996. 128f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
- PARKS, J.M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems. *Journal of Geology*, Chicago, v.74, n.5, p.703-715, 1966.
- ROSS, S.M. *Toxic metals in soil-plant systems*. Chichester: John Willey & Sons, 1994. 469p.
- ROSS, S.J.; FRANZMEIER, D.P.; ROTH, C.B. Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. *Soil Science Society of American Journal*, Madison, v.40, n.1, p.137-143, 1976.
- ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, n.3, p.217-220, 1983.
- SANTOS-FILHO, A.; ROCHA, H.O. O cobre em solos do Estado do Paraná. *Revista do Setor de Ciências Agrárias*, Curitiba, v.4, n.1-2, p.23-26, 1982.
- SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B., et al. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. *Revista Sanare*, Curitiba, v.5, n.5, p.68-75, 1996.
- STATSOFT, INC. *Statistica for Windows - computer program manual*. Tulsa (UK): StatSoft, 1995.
- TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance. *Advances in Soil Science*, New York, v.9, p.113-142, 1989.
- VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total. *Bragantia*, Campinas, v.34, p.125-132, 1975.