



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

SÉRGIO ROBERTO LEMOS DE CARVALHO

**REFERÊNCIA GEOQUÍMICA REGIONAL PARA A INTERPRETAÇÃO  
DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS  
DERIVADOS DE SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS**

SALVADOR – BAHIA

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SÉRGIO ROBERTO LEMOS DE CARVALHO

**REFERÊNCIA GEOQUÍMICA REGIONAL PARA A INTERPRETAÇÃO  
DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS  
DERIVADOS DE SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geologia do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do grau de ***Doutor em Geologia***.

Orientador: **Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas**

SALVADOR – BAHIA

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Carvalho, Sérgio Roberto Lemos de  
Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de metais pesados em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras/Sérgio Roberto Lemos de Carvalho. – Salvador, 2.009.

202 p. il., graf.

Tese (Doutorado)

Instituto de Geociências – Universidade Federal da Bahia, 2.009

1. metal pesado – Brasil – Bahia. 2. Tabuleiros Costeiros – Brasil – Bahia. I. Universidade Federal da Bahia – Instituto de Geociências. II . Título.

**SÉRGIO ROBERTO LEMOS DE CARVALHO**

**REFERÊNCIA GEOQUÍMICA REGIONAL PARA A INTERPRETAÇÃO DAS  
CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DERIVADOS DE  
SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS**

TESE DE DOUTORADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

DOUTOR EM GEOLOGIA

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

**Aprovado: Com distinção**

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas  
Prof. Dr. Francisco de Souza Fadigas  
Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Joana Angélica G. da Luz  
Pesq. Dr. Luciano da Silva Souza

Data da Defesa Pública: 02/04/2009.

Para Helena.  
*(In memorian)*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, acima de tudo ...

Ao Orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas, pelo acolhimento e por todo incentivo aos nossos trabalhos de pesquisa.

Ao Co-Orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Francisco de Souza Fadigas, por todo seu apoio científico e suporte estratégico para a realização de todas as etapas da pesquisa.

À Co-Orientadora Prof<sup>o</sup> Dr<sup>a</sup> Maria das Graças Andrade Korn, por todo seu apoio e amizade.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Joelito de Oliveira Rezende, um dos principais responsáveis por toda minha caminhada na vida acadêmica, externalizo votos de eterna gratidão.

À coordenação do Doutorado em Geologia: Prof<sup>o</sup> Dr. Rui Kenji Papa de Kikuchi e Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Johildo Salomão Figueiredo Barbosa, pelo apoio recebido.

Aos professores: Manoel Jerônimo Moreira Cruz, Joana Angélica Guimarães da Luz, Haki Klammler, José Maria Landim Domingues, Maria das Graças Andrade Korn, Herbert Conceição e Johildo Salomão Figueiredo Barbosa, pela oportunidade e pela qualidade que disponibilizaram seus conhecimentos para a nossa formação.

Agradecimento especial ao Prof<sup>o</sup> Dr. Manoel Jerônimo, por sua amizade e por nos convidar para participar de sua disciplina (Fundamentos de Geoquímica), ministrando as temáticas “Minerais de Argila” e “Eletroquímica das partículas coloidais”, a partir de 2007.

Aos amigos José Fernandes, Carlos Alberto Ledo, André Rodrigues Netto, Edson Alva, Rozilda, Wellington, Sônia e Gilson, por toda colaboração prestada.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria de Lourdes Conceição e à Dr<sup>a</sup> Mônica, laboratorista do IGEO, pela realização das análises dos metais com o ICPOES no laboratório de Petrologia Aplicada.

À Profª Andréa e aos meus estagiários da FAMAM: Kalianny, Adnailton, Fábio, Maria Aparecida, Rodolfo, Ana Cláudia e Damares, por todo apoio prestado no desenvolvimento das atividades.

À pequena Elen Motta (Lili), pelo imenso apoio durante o processamento dos dados para a análise e interpretação.

Aos funcionários da Pós-Graduação em Geologia (Nilton, Gilzélío, Maria) e a todos os colegas do Curso, pela convivência salutar.

À EMBRAPA, pela concessão da bolsa de pesquisa, fundamental para a realização das etapas de campo e laboratorial.

À EBDA e a SEC por oportunizarem a realização do curso. À FAMAM e À FACEMP pelo apoio proporcionado.

Ao IGEO – UFBA pelo acolhimento neste período, dando o suporte necessário para a realização desta nova etapa.

Ao Dr. José Joaquim de Santana e Silva, grande incentivador do nosso trabalho de pesquisa na EBDA, pela oportunidade e pela confiança em nosso potencial.

Em especial atenção, à Drª. Sandra Lúcia Lemos de Carvalho, por todo seu carinho e amizade. Agradeço-lhe por toda ajuda prestada nos momentos mais difíceis de nossa caminhada.

À Dinarck, Leonardo e Carolina, por todo apoio recebido.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram em nosso trabalho.



Só se possui...

O que se compreende.

J. W. GOETHE

## BIOGRAFIA ACADÊMICO-PROFISSIONAL

Sérgio Roberto Lemos de Carvalho, filho de Henrique Fernandes de Carvalho e Helena Lemos de Carvalho, nasceu em Cruz das Almas – BA, em 17 de março de 1961. Realizou os cursos de primeiro e segundo grau em Cruz das Almas – BA.

Prestou exame vestibular em 1980, sendo aprovado em Agronomia pela UFBA e em Medicina pela Escola Baiana de Medicina.

Graduou-se em Agronomia em agosto de 1983, pela Universidade Federal da Bahia, com coeficiente de aproveitamento global igual a 9,5.

Em agosto de 1983 foi contratado pela Companhia Usina Cinco Rios.

Em julho de 1984, é contratado pela EMATER-BA, após Exame de Seleção Pública. Passa a atuar como pesquisador científico da EBDA a partir de 1997, desenvolvendo atividades nas áreas de Física e Química de Solos.

Em dezembro de 1990, é nomeado Professor do Magistério Estadual, após Concurso Público.

Iniciou o Curso de Mestrado em “Manejo de Água e Solo” na Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia, em março de 1998, defendendo a Dissertação em junho de 2000, aprovado com “distinção e louvor”, com coeficiente de aproveitamento global igual a 9,7.

Em 2002 concluiu o curso de Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, com coeficiente de aproveitamento global igual a 9,7.

Em 2003 ingressa na FACEMP, Faculdade de Ciências Empresariais, lecionando as disciplinas Matemática e Estatística para o curso de Administração de

Empresas e Ciências Contábeis. A partir de 2007, assume a cadeira de Métodos Quantitativos no curso de Especialização.

Em 2005 ingressa na FAMAM, Faculdade Maria Milza, lecionando a disciplina Pedologia do curso de licenciatura em Geografia. A partir de 2006, assume as cadeiras de Química Geral e Inorgânica e Química Analítica Quantitativa do curso de bacharelado em Farmácia e Química Analítica e Físico-Química no curso de bacharelado em Biomedicina.

Iniciou o Curso de Doutorado em Geologia no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, em março de 2006, defendendo a Tese em abril de 2009, com coeficiente de aproveitamento global igual a 9,7. Durante este período, foi bolsista da Embrapa, através de processo seletivo nacional.

## REFERÊNCIA GEOQUÍMICA REGIONAL PARA A INTERPRETAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DERIVADOS DE SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS

Autor: Sérgio Roberto Lemos de Carvalho<sup>1</sup>  
Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas<sup>2</sup>

**RESUMO:** Os metais pesados não abundam, normalmente, em estado natural, salvo em zonas muito localizadas, que são consideradas regiões anômalas. Nas anomalias de origem antropogênica, a contaminação de metais tem formas diferentes daquelas de origem natural, cuja fonte de contaminação está localizada na superfície. Para identificação destas anomalias, faz-se uso do levantamento de concentrações naturais (*background*), índices geoquímicos e de valores de referência (padrões). Estes indicadores representam o ponto de partida para o estabelecimento de critérios de uso e manejo voltados para a proteção deste importante recurso ambiental. Os objetivos deste estudo foram (1) determinar os teores pseudo-totais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Mo e Zn, em condições naturais, para geração de índices geoquímicos regionais, visando proporcionar ferramentas para a distinção entre a contribuição natural e a antrópica; (2) propor valores de referência e limites de tolerância na avaliação da contaminação de sedimentos e (3) elaborar um modelo para obtenção dos teores naturais de Zn, Pb, Co e Cr em solos não analisados, a partir do conhecimento de características químicas, físicas e mineralógicas do solo. A pesquisa foi desenvolvida em áreas protegidas em latossolos derivados da Formação Barreiras em Santo Antônio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição do Almeida e Amélia Rodrigues, coletando-se amostras de solo nas profundidades de 0,0 a 0,2m e 0,8 a 1,0m. A abertura das amostras ocorreu com ataque ácido (água régia) em bloco digestor e a determinação dos pseudo-totais foi realizada por espectrometria em plasma de acoplamento indutivo. Em relação à concentração dos metais pesados, a ordem crescente dos teores dos metais nas duas profundidades foi muito parecida: em superfície: Mo < Cu ~ Co < Ni ~ Pb < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al; e em subsuperfície: Mo < Cu < Co < Pb < Ni < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al. A classificação das amostras quanto ao I<sub>GEO</sub> revelou que os sedimentos da região estudada não apresentaram nenhuma acumulação de metais de forma acentuada, exceto para os metais chumbo e cobre em Amélia Rodrigues e cobalto, manganês e cobre em Conceição do Almeida. O padrão de distribuição dos metais no perfil evidenciou que, enquanto o manganês e o titânio apresentaram uma maior concentração em superfície, o ferro e o alumínio<sub>PT</sub> revelaram uma tendência de se concentrarem em subsuperfície. Quanto aos elementos-traço, o cobre e o cobalto concentram-se mais em superfície, enquanto que o zinco, o cromo e o níquel apresentam maiores teores em subsuperfície. Quanto à estimativa da concentração dos metais, o manganês, o titânio, o ferro e o

<sup>1</sup> Licenciado Pleno em Química, Engenheiro Agrônomo, Pesquisador da EBDA, Professor M.Sc. de Estatística da FACEMP e de Pedologia e Química Analítica da FAMAM, Doutorando em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia/UFBA, Bolsista da Embrapa.

<sup>2</sup> Geólogo, Professor D.Sc, Departamento de Sedimentologia – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia/UFBA.

alumínio pseudo-total apresentaram-se como as melhores variáveis preditoras para a regressão linear múltipla. 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. Esse mecanismo 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.

**Palavras-chave:** Índice geoquímico. Valores orientadores. Teores naturais.

# REGIONAL GEOCHEMICAL REFERENCE FOR INTERPRETATION OF HEAVY METALS CONCENTRATIONS IN SOILS DERIVED FROM SEDIMENTS OF BARREIRAS FORMATION

Author: Sérgio Roberto Lemos de Carvalho

Adviser: Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas

**ABSTRACT:** The heavy metals are not plentiful in natural state, except for specific areas, that are considered anomalous areas. In the anomalies of anthropogenic origin, the metal contamination is different from those of nature origin, whose source of contamination is located in the surface. Survey of natural concentrations (background), geochemistry index and reference values (standards) are some of the means for identification of these abnormalities. These indicators represent the starting point for the establishment of criteria of use and management for the protection of this important environmental resource. The goals of this study were (1) to determine the pseudo-total concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Mo and Zn, in natural conditions, for generation of regional geochemical index, to be used as a tool for distinction between anthropogenic and nature contribution; (2) to propose reference values and tolerance limits in the evaluation of the sediment contamination and; (3) to elaborate a model to obtain natural contents of Zn, Pb, Co and Cr in soil not analyzed starting from the knowledge of chemical, physical and mineralogical soil characteristics. The research was developed in protected areas of latosol derived from the Barreiras Formation of Santo Antonio de Jesus, Cruz das Almas, Conceição do Almeida and Amélia Rodrigues sampled at a depth of 0.0 to 0.20m and 0.8 to 1.0m. Acid digestion (acqua regia) in digest block was used to open the samples and the determination of the pseudo-total was carried out by spectrometry in inductively coupled plasma. In relation to heavy metal concentrations, the order of the metal contents in two depths was very alike: in surface: Mo < Cu ~ Co < Ni ~ Pb < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al; and in subsurface: Mo < Cu < Co < Pb < Ni < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al. The sample classification as for  $I_{GEO}$  showed that the sediments of the studied area did not significantly accumulate metals, except for lead and cooper in Amélia Rodrigues and cobalt, manganese and cooper on Conceição do Almeida. The pattern of distribution of the metals in the profile indicated that, while manganese and titanium had a higher concentration in surface, iron and aluminum<sub>PT</sub> tended to concentrate in subsurface. As for trace elements, cooper and cobalt concentrated more in subsurface, while zinc, chromium and nickel had higher contents in subsurface. For estimation of the metal concentration, manganese, titanium, iron and aluminum pseudo-total were the variables that of best prediction using the multiple linear regressions. The classification functions obtained with the use of discriminant analysis made possible to assign new soil samples of the Costal Tables in the formed group being possible to know the average (VR) and maximum concentration (LT) of the elements Cu, Zn, Co, Cr, Ni and Pb. That mechanism allows to evaluate if there are reasons to suspect that a certain area is with the metal concentration above the expected, what can be useful in the environment monitoring.

**Key words:** Geochemical index. Reference values. Baseline levels.

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

Figura 1	Mapa do estado da Bahia – Áreas geográficas dos tabuleiros	29
Figura 2	Localização das Estações Experimentais utilizadas como ambientes de amostragem	53
Figura 3	Detalhe da área sob vegetação natural utilizada para amostragem	56
Figura 4	Detalhe da coleta de amostras na profundidade de 0,0 - 0,20m	56
Figura 5	Detalhe da retirada de amostra na camada superficial	57
Figura 6	Detalhe da retirada de amostras na camada subsuperficial	57
Figura 7	Detalhe do preparo da amostra em peneira com crivo de 2mm	59
Figura 8	Detalhe das amostras para secagem na estufa	59
Figura 9	Detalhe das amostras no agitador horizontal	60
Figura 10	Detalhe do processo de separação das frações granulométricas pelo método da pipeta	60
Figura 11	Detalhe da trituração das amostras em almofariz de porcelana	62
Figura 12	Detalhe da pesagem das amostras no laboratório de solos da UFRB	62
Figura 13	Detalhe das amostras no bloco digestor	63
Figura 14	Dança das amostras no bloco digestor	63
Figura 15	Preparação dos reagentes	64
Figura 16	Detalhe da filtração das amostras	64
Figura 17	Detalhe do ICPOES: equipamento utilizado para a determinação das concentrações dos metais pesados	65
Figura 18	Detalhe dos filtrados	65
Figura 19	Dendrograma das variáveis determinados nas amostras de solo coletadas na camada superficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	118
Figura 20	Dendrograma das variáveis determinados nas amostras de solo coletadas no perfil de solos dos Tabuleiros Costeiros	119

Figura 21	Dendrograma de distribuição de casos determinados nas amostras de solo, coletadas em superfície de solos dos Tabuleiros Costeiros, com indicação dos grupos identificados para a altura de corte considerada.	127
Figura 22	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.	132



## TABELAS

Tabela 1	Coordenadas geográficas das áreas de pesquisa	54
Tabela 2	Análise da dispersão dos dados para as variáveis físicas e químicas das amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras	73
Tabela 3	Análise da dispersão dos dados para as variáveis físicas e químicas das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras	73
Tabela 4	Análise da dispersão dos dados para metais pesados das amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	74
Tabela 5	Análise da dispersão dos dados para metais pesados das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	74
Tabela 6	Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos de amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	80
Tabela 7	Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	80
Tabela 8	Estatística descritiva dos metais pesados de amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	81
Tabela 9	Estatística descritiva dos metais pesados de amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras	81
Tabela 10	Resultados do teste <i>Kruskal - Wallis</i> identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os atributos físicos e químicos do solo	82
Tabela 11	Resultados do teste <i>Kruskal - Wallis</i> identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os metais pesados	82
Tabela 12	Resultados do teste t identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os atributos físicos e químicos do solo	83
Tabela 13	Resultados do teste t identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os metais pesados	83

Tabela 14	Distribuição das amostras por classes de concentração de areia, silte, argila e carbono na camada superficial	90
Tabela 15	Distribuição das amostras por classes de concentração de areia, silte, argila e carbono na camada subsuperficial	90
Tabela 16	Comparação entre a concentração obtida pelo método de extração com água régia em bloco digestor (McGrath; Cunliffe, 1985) modificado por Fadigas et al. (2002) e as médias dos teores de metais pesados em amostra NIST	91
Tabela 17	Distribuição das amostras por classes de concentração de Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mo e Co na camada superficial	97
Tabela 18	Distribuição das amostras por classes de concentração de Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mo e Co na camada subsuperficial	97
Tabela 19	Concentração de metais pesados na superfície de solos originados de sedimentos da Formação Barreiras	98
Tabela 20	Concentração de metais pesados na subsuperfície de solos originados de sedimentos da Formação Barreiras	98
Tabela 21	Classificação dos parâmetros pelo índice de geoacumulação, conforme o grau de poluição	99
Tabela 22	Índice geoquímico apresentando os padrões regionais propostos	100
Tabela 23	Quantidade de amostras (em %) que apresentam os índices de geoacumulação, nas faixas indicadas ( $I_{GEO}$ de 0 a 6) das amostras dos solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras	101
Tabela 24	Razão entre as medianas das concentrações de metais obtidas nas profundidades estudadas	106
Tabela 25	Correlação linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada superficial	112
Tabela 26	Correlação linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada subsuperficial	112
Tabela 27	Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente à camada superficial	118
Tabela 28	Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente ao perfil	119
Tabela 29	Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo, zinco e chumbo em superfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros	122
Tabela 30	Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo e zinco	

	em subsuperfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros	122
Tabela 31	Comparação entre os valores estimados (E) pelas regressões e os valores obtidos (O) em alguns solos teste formados de sedimentos da Formação Barreiras	124
Tabela 32	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função da CTC e dos seus teores de silte, ferro, manganês, titânio, alumínio <sub>PT</sub> , carbono e argila referente a camada superficial	128
Tabela 33	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr, referente a camada superficial	128
Tabela 34	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função da CTC e dos seus teores de silte, ferro, manganês, titânio, alumínio <sub>PT</sub> , carbono e argila referente ao Perfil	133
Tabela 35	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr, referente ao Perfil	133
Tabela 36	Valores considerados normais para o teor de Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em solos não poluídos, proposto para uso como valores de referência (VR), relativo à profundidade de 0,0 a 0,20m	135
Tabela 37	Valores considerados normais para o teor de Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em solos não poluídos, proposto para uso como valores de referência (VR), relativo ao perfil do solo	136
Tabela 38	Limite máximo (LT) proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra, referente a camada superficial	137
Tabela 39	Limite máximo (LT) proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra referente ao Perfil	137
Tabela 40	Teste de igualdade de médias dos grupos formados pelas variáveis referentes à camada superficial	139
Tabela 41	Teste de igualdade de médias dos grupos formados pelas variáveis referentes ao perfil	139
Tabela 42	Variância acumulada, poder discriminante e significância estatística das funções discriminantes canônicas da camada superficial	140
Tabela 43	Variância acumulada, poder discriminante e significância estatística das funções discriminantes canônicas do perfil	140
Tabela 44	Funções de classificação obtidas pela análise discriminante para a alocação das amostras nos grupos previamente formados, relativo à camada superficial	141

Tabela 45	Funções de classificação obtidas pela análise discriminante para a alocação das amostras nos grupos previamente formados, relativo ao perfil	141
Tabela 46	Avaliação do grau de acerto na alocação das amostras nos seis grupos por meio das funções de classificação da análise discriminante múltipla, na camada superficial	143
Tabela 47	Avaliação do grau de acerto na alocação das amostras nos sete grupos por meio das funções de classificação da análise discriminante múltipla, no perfil	143
Tabela 48	Classificação dos valores orientadores quanto ao índice geoquímico	145

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1	SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS.....	24
1.2	OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS.....	26
1.3	NORMAS E PADRÕES EM RELAÇÃO A METAIS PESADOS NO SOLO.....	26
2	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	28
2.1	TABULEIROS COSTEIROS.....	31
2.2	FORMAÇÃO BARREIRAS.....	32
2.3	INFLUÊNCIA DO MATERIAL DE ORIGEM NA FORMAÇÃO DO SOLO	33
2.4	DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DERIVADOS DE SEDIMENTOS BARREIRAS.....	35
2.5	CONCENTRAÇÃO NATURAL DE METAIS PESADOS.....	36
2.6	RELAÇÃO ENTRE OS METAIS E OS ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS DO SOLO.....	38
2.6.1	<b>Metais pesados pesquisados</b> .....	41
2.7	TÉCNICAS PARA A ABERTURA E DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS NOS SOLOS.....	42
2.8	ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO REGIONAL.....	43
2.9	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	44
2.9.1	<b>Análise de correlação</b> .....	44
2.9.2	<b>Análise multivariada</b> .....	46
2.9.3	<b>Análise de regressão múltipla (ARM)</b> .....	47
2.9.4	<b>Análise de componentes principais (ACP)</b> .....	48
2.9.5	<b>Análise de agrupamento (AA)</b> .....	48
2.9.6	<b>Análise discriminante (AD)</b> .....	49

2.9.7	<b>Considerações Finais.....</b>	50
3	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	52
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS EM ESTUDO.....	52
3.1.1	<b>Geologia e geomorfologia.....</b>	54
3.1.2	<b>Solos utilizados.....</b>	55
3.1.3	<b>Amostragem.....</b>	55
3.2	ANÁLISES.....	58
3.3	ABERTURA E DETERMINAÇÃO DOS METAIS NO SOLO.....	58
3.3.1	<b>Equipamentos e acessórios.....</b>	58
3.3.2	<b>Procedimentos de extração.....</b>	61
3.4	ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO REGIONAL.....	66
3.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	67
3.5.1	<b>Análise estatística clássica.....</b>	67
3.5.3	<b>Análise bivariada.....</b>	68
3.5.3.1	Matriz de correlação.....	68
3.5.4	<b>Análise multivariada.....</b>	68
3.5.4.1	Regressão linear múltipla.....	69
3.5.4.2	Técnicas multivariadas combinadas.....	70
3.5.4.3	Análise de componentes principais.....	70
3.5.4.4	Análise de agrupamento e análise discriminante.....	71
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	72
4.1	CONCENTRAÇÃO DOS METAIS EM SOLOS DE TABULEIROS COSTEIROS.....	72
4.1.1	<b>Verificação de outliers.....</b>	72
4.1.2	<b>Análise exploratória dos dados - distribuição de frequências.....</b>	75

4.1.2.1	Box-plots, histogramas, reta de Henry, parâmetros de localização e testes de significância.....	75
4.1.2.1.1	Camada superficial.....	75
4.1.2.1.2	Camada subsuperficial.....	77
4.1.2.2	Comparação das variáveis nas profundidades avaliadas.....	82
4.2	ANÁLISE QUÍMICA.....	83
4.2.1	<b>Fertilidade e acidez.....</b>	83
4.2.1.1	Camada superficial.....	83
4.2.1.2	Camada subsuperficial.....	88
4.2.2	<b>Metais pesados.....</b>	90
4.2.2.1	Taxa de recuperação dos metais analisados.....	90
4.2.2.2	Concentrações naturais.....	91
4.2.2.2.1	Camada superficial.....	92
4.2.2.2.2	Camada subsuperficial.....	95
4.2.3	<b>Índice geoquímico (<math>I_{GEO}</math>).....</b>	99
4.2.4	<b>Padrão de distribuição dos metais pesados no perfil.....</b>	103
4.3	ESTIMATIVA DAS CONCENTRAÇÕES NATURAIS.....	107
4.3.1	<b>Correlação entre variáveis.....</b>	107
4.3.1.1	Correlação linear simples .....	107
4.3.1.1.1	Camada superficial.....	107
4.3.1.1.2	Camada subsuperficial.....	110
4.3.2	<b>Proposição de valores orientadores.....</b>	113
4.3.2.1	Estrutura e extração de novas variáveis.....	113
4.3.2.1.1	Superfície.....	114
4.3.2.1.2	Perfil.....	115
4.3.3	<b>Descrição sumária dos grupos formados.....</b>	116

4.3.4	<b>Regressão linear múltipla.....</b>	120
4.3.5	<b>Análise de agrupamento.....</b>	124
4.3.5.1	Grupos de amostras em superfície .....	125
4.3.5.2	Grupos de amostras obtidos para o perfil.....	129
4.3.6	<b>Valores propostos como referência.....</b>	134
4.3.7	<b>Análise discriminante.....</b>	138
4.3.7.1	Validação do uso das funções de classificação.....	141
4.3.7.2	Alocação de novas amostras.....	144
4.3.7.3	Uso conjunto dos valores orientadores.....	145
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	146
5.1	QUANTO À CONCENTRAÇÃO NATURAL DOS METAIS PESADOS....	146
5.2	QUANTO À ESTIMATIVA DAS CONCENTRAÇÕES NATURAIS DOS METAIS PESADOS.....	146
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	148
	<b>APÊNDICES.....</b>	163



## 1 INTRODUÇÃO

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

A importância social e econômica desse ecossistema nos estados da Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará é refletida pelas grandes concentrações urbanas, pela diversidade de explorações agrícolas com grande potencialidade para produção de alimentos, pela ampla infra-estrutura de transporte rodoviário e de terminais marítimos para escoamento da produção e por abrigar grande parte da Mata Atlântica ainda existente no país, contribuindo com 26,4% e 38% do PIB gerado pelas culturas temporárias e permanentes, respectivamente, nesses Estados (CINTRA, 1997; ARAÚJO, 2000). Apesar dessa importância e da existência de grande mercado potencial e demanda reprimida por produtos agrícolas, a atividade agropecuária tem sido, via de regra, inviabilizada pelas baixas produções e alta relação custo/benefício proporcionada pelas culturas (CINTRA, 1997; NUNES, 2005).

A obtenção dos valores de concentração de metais pesados no solo normalmente é feita por meio de análises químicas de amostras provenientes de áreas não poluídas ou sem atividade antrópica, que preservam a condição mais próxima da natural. Na determinação da concentração dos metais pesados utilizou-se a extração ácida para a obtenção dos teores pseudo-totais por dissolução da amostra.

A análise estatística exploratória e a análise química (Fertilidade e *background* de metais pesados) apresentam os resultados da caracterização das amostras representativas dos solos derivados da Formação Barreiras. Os resultados obtidos podem ser utilizados para avaliar a extensão da poluição deste geoambiente, comparando com os teores encontrados num dado solo em condições

naturais ou comparando as concentrações obtidas para uma determinada amostra com valores orientadores (THEELEN, 1998; FADIGAS et al., 2002).

A partir da obtenção das concentrações naturais dos metais estudados, determinou-se uma metodologia para estimar os valores de concentração que uma determinada amostra teria se o solo considerado não estivesse poluído ou alterado pelo uso, ou seja, uma aproximação de sua concentração natural.

Agrupar as amostras de acordo com a similaridade dos seus atributos condiciona uma maior homogeneidade nos dados obtidos e permite conhecer a distribuição das faixas de concentração das variáveis analisadas dentro de cada grupo. A parte final dos resultados apresenta uma proposição de Valores de Referência para os metais pesados analisados, servindo assim como ponto de partida para o estabelecimento de critérios de uso e manejo do solo e a preservação da diversidade e sustentabilidade deste recurso natural. Os valores de referência para solos poderão constituir uma base para elaboração de um banco de dados a ser utilizado no gerenciamento deste importante recurso ambiental.

Para a validação dos Valores Orientadores é apresentada a técnica da análise discriminante que possibilita, a partir do conhecimento dos atributos selecionados, alocar novas amostras nos grupos pré-estabelecidos para que, assim, possam ser comparadas com os valores de referência e limites de tolerância calculados, e ainda, obter a estimativa de cada elemento presente em novas amostras, por meio da técnica de regressão múltipla.

Como resultados finais destas etapas são propostos: índices geoquímicos referenciais, equações de regressão múltipla para cálculo da concentração de alguns metais pesados em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras, Valores de Referência para metais pesados em solos dos Tabuleiros Costeiros, Limites de Tolerância para o teor de metais nos grupos formados e funções de classificação para a alocação de novas amostras nos grupos.

## 1.1 SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS

Os solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras, que foram identificados primeiramente na região de Campos – RJ, estão distribuídos por quase toda faixa costeira do Brasil, desde o Amapá até o Rio de Janeiro, estendendo-se até o vale do rio Paraíba do Sul, em São Paulo. Estes solos ocupam a faixa litorânea

e parte da faixa sublitorânea de quase toda a Costa Oriental e Setentrional do Brasil. São sedimentos tipicamente com baixos teores de ferro, desenvolvidos, caulíníticos, com esqueleto quartzoso mal selecionado, o que favorece, sobremaneira, o adensamento dos solos deles originados (JACOMINE, 1996).

Os solos desenvolvidos sobre os tabuleiros apresentam a transformação podzólica como uma feição comum, bem distribuída por todo o domínio dos sedimentos da Formação Barreiras (UCHA et al., 2000). As classes de solos mais comuns que se desenvolvem nos tabuleiros, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006), são os Latossolos Amarelos, os Argissolos Amarelos, os Argissolos Acinzentados, os Espodossolos, os Neossolos Quartzarênicos e os Plintossolos (RIBEIRO et al., 1995; JACOMINE, 1996; UCHA, 2000; REZENDE, 2000). De forma generalizada, podem ser encontrados, comumente, situados nos topos planos da paisagem os Latossolos, nas encostas os Argissolos e os Espodossolos nas baixadas (NUNES, 2005).

Uma das principais características dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros é o seu adensamento natural, decorrente de processos genéticos. Os horizontes do solo podem tornar-se naturalmente adensados, como consequência de sua composição textural, seu regime de umidade ou da maneira pela qual foram formados. Os solos dos Tabuleiros Costeiros apresentam as seguintes características: profundos, álicos, baixa capacidade de troca catiônica, baixa saturação por bases, pouca diferença morfológica entre os horizontes, pouca agregação, alta percentagem de argila dispersa em água e a presença freqüente de camadas coesas (CINTRA, 1997; JACOMINE, 1996).

Para Haynes (1970) e Rezende (2000), as espécies anuais e perenes cultivadas nos Tabuleiros Costeiros apresentam baixo vigor vegetativo e a produtividade é fortemente influenciada pela baixa disponibilidade de nutrientes, acidez elevada e pela “estrutura predominante dos horizontes coesos que lhe diminui a permeabilidade para o ar, água e raízes das plantas”, sendo esta última a maior limitação ao uso destes solos e a principal causa das baixas produtividades dos sistemas agrícolas nos Tabuleiros Costeiros.

Considerando-se a expressão geográfica dos solos coesos dos tabuleiros e sua importância sócio-econômica (é a base de sustentação agrícola dos estados e capitais da Costa Oriental do Brasil), deve-se dispensar a devida atenção ao uso, manejo e conservação dos mesmos (CINTRA, 1997; REZENDE, 2000).

## 1.2 OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS

A natureza dos constituintes minerais e orgânicos é o fator determinante final do acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo. A concentração dos metais pesados com o material de origem é bem evidente quando o solo é formado “in situ”, ou seja, diretamente sobre a rocha matriz, possibilitando assim encontrar correlações entre o conteúdo de determinados elementos presentes na rocha e os seus teores no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Porém, para solos originados sobre sedimentos que já não guardam similaridade com a composição das rochas que lhes deram origem, esta previsibilidade é menos acentuada (ZHANG et al., 2002). Óxidos e hidróxidos de Mn, apesar da ocorrência rara em solos, são eficientes sorventes de metais pesados em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica (McKENZIE, 1989).

O processo produtivo agrícola tem ocasionado um aumento na utilização de moléculas com ação biocida (inseticidas, fungicidas, nematicidas, herbicidas) para controlar pragas, moléstias e plantas invasoras que infestam as lavouras. Porém, vários destes produtos contém, além do princípio ativo tóxico, metais pesados e outros compostos potencialmente poluidores, como surfactantes, emulsificantes, dentre outros (MEURER, 2006).

## 1.3 NORMAS E PADRÕES EM RELAÇÃO A METAIS PESADOS NO SOLO

A obtenção de índices geoquímicos regionais e valores de referência para as concentrações naturais de metais pesados no solo representa o ponto de partida para o estabelecimento de critérios de uso e manejo voltados para a proteção deste importante recurso natural.

A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com base em análises de amostras de solos, de valores de alerta, com caráter preventivo e de valores de intervenção, derivados de modelos matemáticos de avaliação de risco (CETESB, 2005).

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando para o solo sua multi-funcionalidade, ou seja, as funções de

agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável etc. (CETESB, 2001), incluindo a modelagem de avaliação de risco e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo (VROM,1994).

A Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo estabeleceu três tipos de valores orientadores genéricos para o solo: Valor Gatilho (Trigger), Ação e Precaução (BACHMANN, 2000).

No Brasil, ainda não foi elaborado um sistema contendo padrões de referência de metais pesados no solo, exceto para os valores orientadores do estado de São Paulo. No âmbito internacional, as legislações e normas de cada país tem seguido tendências próprias, diferindo bastante nos critérios adotados. Para Casarini (2000), o uso de valores internacionais pode levar a avaliações inadequadas, já que existem diferenças nas condições climáticas, tecnológicas e pedológicas de cada região, justificando o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com as características de cada local.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Os baixos platôs costeiros, também denominados Tabuleiros Costeiros, são superfícies relacionadas aos sedimentos da Formação Barreiras - Terciário Superior, assentadas sobre embasamento cristalino e apresentando altitude entre 20 e 220 m. Em certos trechos da costa nordestina essas superfícies são cortadas em falésias abruptas formando extensos planaltos escarpados (CINTRA, 1997).

Grande parte dos solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras são caracterizados por um horizonte de acumulação resultante da eluviação da fração argila proveniente de horizontes superiores. Há, dessa maneira, uma migração que resulta não só na formação desse horizonte argílico como também na de um horizonte imediatamente superior, de eluviação, cor clara e textura mais leve pouco discernível (RIBEIRO, 1998; REZENDE, 2000). Nestes solos dos “Tabuleiros Costeiros” e dos “Tabuleiros Interioranos” localizados no Recôncavo, na faixa costeira do Extremo Sul e no Litoral Norte do Estado da Bahia (Figura 1), predominam os tipos latossólicos e argissólicos e foram classificados por EMBRAPA (2006) como Latossolo Amarelo Distrocoeso, Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico, Argissolo Amarelo Distrocoeso e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico.

Nos Tabuleiros Costeiros, sob condições locais que favorecem a retenção de umidade (ação da Formação Barreiras sobre o Cristalino quando presente em espessura de até 2m), percebe-se uma descontinuidade litológica com formação do horizonte A a partir do material da Formação Barreiras e do horizonte B a partir do cristalino. Devido à lixiviação das camadas superiores que vão enriquecer as de origem cristalina, torna-se difícil perceber claramente a presença desta descontinuidade (RIBEIRO, 1998). Este fato toma uma importância muito grande na atenuação da migração de contaminantes orgânicos e inorgânicos para camadas inferiores até atingir o lençol freático.

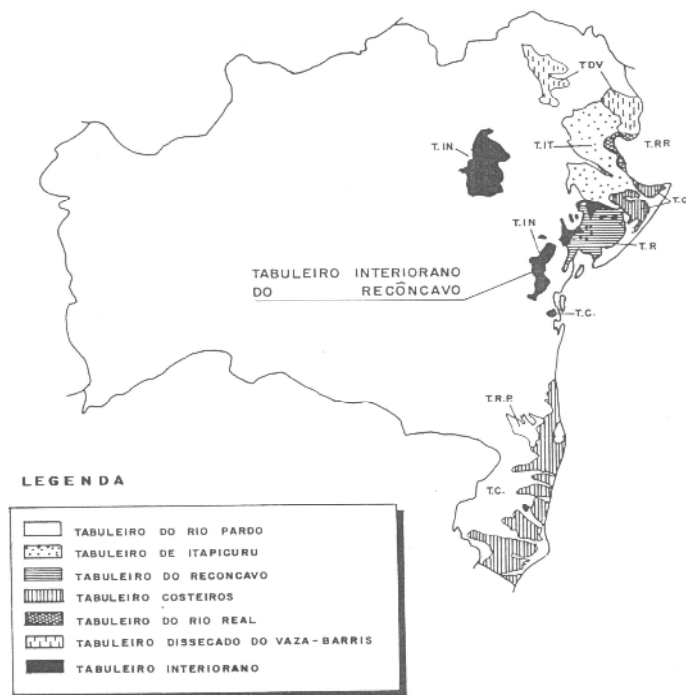


Figura 1. Mapa do estado da Bahia – Áreas geográficas dos tabuleiros

Fonte: Mapa geomorfológico folhas SC 24/25 Aracaju / Recife – Projeto RADAMBRASIL – escala 1:1.000.000

Neste contexto, esta pesquisa procura contribuir com estudos sobre concentrações de espécies metálicas, por meio de um levantamento geoquímico baseado na amostragem e análise de solos, provenientes de perfis no ambiente dos Tabuleiros Costeiros.

Para Cotta et al. (2006), a granulometria fina dos sedimentos normalmente encontrados nos solos é um bom indicador para estudos de avaliação do grau de contaminação por metais pesados, devido à elevada superfície específica. De acordo com Lopes & Abreu (2000), a avaliação da classe de teor tóxico dos metais pesados, que também são micronutrientes, deve ser delimitada, uma vez que o limite entre deficiência e toxidez para estes elementos, em certos casos é muito estreita.

A maioria dos estudos com metais pesados restringe-se à camada arável dos solos (0 – 0,2m); entretanto, é importante conhecer também o comportamento dos metais nas camadas mais profundas, em especial quando o horizonte B apresenta atributos eletroquímicos diferentes daqueles encontrados no horizonte A, como é o caso dos solos coesos dos tabuleiros. As variações encontradas no solo ocorrem

devido ao material originário ou aos diferentes tipos de solo que, de certa forma, refletem as variações das zonas ecológicas.

Para Alloway (1995), embora sejam utilizados erroneamente como sinônimos, os termos contaminação e poluição não tem o mesmo significado: a contaminação por algum elemento ocorre quando há aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais; o termo poluição refere-se ao aumento dessas concentrações em quantidades que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade, ou seja, um poluente só poderá ser considerado como tal se sua concentração local for significativamente maior que aquela existente naturalmente naquele ecossistema (concentração basal ou de *background*). Logo, para se estabelecerem políticas de controle ambiental de um determinado componente químico, é necessário conhecer a emissão natural, processos de diluição, mecanismos de transformação e formação e, finalmente, os sorvedouros do componente químico em questão, ou seja, conhecer seu ciclo biogeoquímico. Só com essas informações é possível estimar quanto e como as atividades humanas estão interferindo no ambiente (ROCHA et al., 2004)

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 nativos 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).

Diante do exposto, o propósito do presente estudo visou selecionar algumas áreas dentro da região de influência da Formação Barreiras, com o intuito de fornecer subsídios sobre a distribuição dos metais nos solos e os parâmetros operacionais mais eficientes em diferentes ambientes, tanto topográfico quanto pedológico, com o objetivo de estimar/avaliar os teores dos metais pesados de acordo com as variáveis melhor correlacionadas. Neste aspecto, a caracterização da variabilidade espacial é essencial para um melhor entendimento das inter-relações



entre as concentrações de metais pesados, as propriedades do solo e os fatores ambientais.

## 2.1 TABULEIROS COSTEIROS

Os aspectos morfológicos das superfícies de acumulação (tabuleiros) estão relacionados com os processos de nivelamento que ocorreram no final da era cenozóica, que consistiram, em parte, na redução das rochas cristalinas, pela ação das intempéries e erosão e, também, pela acumulação de produtos clásticos de erosão, ambos ao mesmo nível topográfico (QUINTAS, 1970). As coberturas pedológicas mais comuns dos Tabuleiros Costeiros apresentam coloração bruno-amarelada e amarelo-brunada, o esperado para o tipo de material de origem relacionado: sedimentos de natureza siliciclástica e hipoférrica (NUNES, 2005).

O meio físico representado, principalmente, pelas camadas coesas e o clima representado pela má distribuição das chuvas, as quais estão concentradas em cerca de 80% em um período de seis meses contínuos (de abril a setembro) são os principais fatores responsáveis pelas baixas produtividades das espécies cultivadas nesta unidade de paisagem. A gênese das camadas coesas, geralmente posicionadas nos horizontes de transição AB ou BA, podendo, no entanto, atingir os horizontes diagnósticos Bt e Bw, tem sido associada a vários processos, dentre os quais, a perda de argila das camadas superficiais do solo para as camadas subjacentes, processo este denominado argiluviação, à presença de compostos orgânicos pouco polimerizados, à forte instabilidade estrutural, à presença de sílica secundária, ferro e argila dispersa nos microporos e ao adensamento por dissecação resultante da alteração da estrutura do solo pela alternância de ciclos de umedecimento e secagem (RIBEIRO, 1996; CINTRA, 1997; REZENDE, 2000). É mais provável, no entanto, que esses processos ocorram simultaneamente e que a intensidade de formação das camadas coesas esteja relacionada às variações climáticas e morfopedológicas existentes nas diferentes unidades geoambientais que compõem a unidade de paisagem dos Tabuleiros Costeiros (CINTRA, 1997).

As caulinitas em Latossolos e Argissolos Amarelos, com baixo teor de  $Fe_2O_3$ , estão associadas à estrutura em blocos (FERREIRA et al., 1999; RESENDE et al., 2005) e ajudam a compreender a gênese do caráter coeso observado em muitos destes solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras nos Tabuleiros

Costeiros, implicando menor infiltração de água no perfil, além de grande dificuldade de penetração do sistema radicular das plantas nos meses mais secos, aspecto este revertido quando o solo está úmido (JACOMINE, 2001; KÄMPF; CURI, 2003).

## 2.2 FORMAÇÃO BARREIRAS

Na Bahia, o material de origem dos solos amarelos dos Tabuleiros Costeiros está relacionado com cobertura de material sedimentar sobre o embasamento cristalino. Tanto os sedimentos da Formação Barreiras quanto as coberturas sobre rochas cristalinas são constituídos por materiais argilosos, argilo-arenosos ou arenosos, porém sempre bastante meteorizados, tipicamente caulíníticos e pobres em ferro (RIBEIRO, 1998), cuja idade tem sido atribuída ao intervalo Mioceno-Pleistoceno Inferior (VILAS BOAS et al. 2001).

A geologia da área é dominada por sedimentos terrígenos pertencentes à Formação Barreiras, constituída de clásticos finos a grosseiros intercalados a argilas de cores variegadas (VILAS BOAS, 1996), variando de areias finas e grossas, argilas cinza-avermelhadas, com matriz caulínítica, pouco consolidados e pobremente selecionados (UCHA, 2000). Os arenitos são grosseiros, constituídos de grãos subangulares e subarredondados, de cores variadas, predominando amarelo, creme e, por vezes, avermelhado, com presença de óxidos de ferro e laterita (RIBEIRO, 1991). Neste contexto, Pinheiro considera que:

Os traços mineralógicos mais característicos da fração argila dos sedimentos da Formação Barreiras, podem ser resumidos em: caulinita desordenada e quartzo; caulinita com maior desordem estrutural nas lentes argilosas; illita em pequena quantidade. O ferro se manifesta sob a forma de goethita em alguns níveis e, hematita com maior abundância (PINHEIRO, 1974, p.62).

Para Melo et al. (2001), os solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras estão associados a baixos teores de óxidos de ferro bem cristalizados. De acordo com Nunes (2005), esses sedimentos bastante intemperizados, pobres mineralogicamente (constituídos basicamente por quartzo, raros grãos de feldspatos, raras micas alteradas, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês), que sustentam usos diversos, se degradam com facilidade e possuem baixa resiliência, vão constituir o material de origem dos solos dos tabuleiros.

A pobreza do material que deu origem aos sedimentos em minerais ferromagnesianos (granito e gnaisse 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).

Apesar de ser a caulinita o principal mineral silicatado dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos em quantidade expressiva (FONTES et al., 2001), os óxidos de ferro e alumínio são também importantes constituintes. Normalmente, tais óxidos determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos. Em adição a seus efeitos nas propriedades físico-químicas dos solos, os óxidos de ferro e alumínio são indicadores de ambientes pedogenéticos (MELO et al., 2001).

As principais coberturas de alteração resultantes das reações de hidrólise de silicatos são as coberturas lateríticas. Geograficamente elas representam cerca de 62% dos solos do planeta, se distribuindo, sobretudo, na zona intertropical, onde se encontram em formação e evolução sob condições climáticas quentes e úmidas (CARVALHO et al, 2004).

### 2.3 INFLUÊNCIA DO MATERIAL DE ORIGEM NA FORMAÇÃO DO SOLO

A distribuição da hematita (Hm) e da goethita (Gt) nos solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras é bastante variável. Os principais fatores que favorecem a formação de goethita em detrimento de hematita no solo e, portanto, que concorrem para aumentar a relação  $Gt/(Gt+Hm)$  são os menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, o menor grau de umidade e teor de matéria orgânica e os valores de pH mais baixos (KÄMPF; CURI, 2003). Além do predomínio no solo, a hematita e a goethita apresentam características mineralógicas distintas (como nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral), dependendo do material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas (MELO et al., 2001).

De acordo com Pinheiro, o aparecimento da illita em quase todas as formações do Recôncavo pode ser explicado porque as transformações que as argilas sofrem nas bacias sedimentares são sempre positivas:

As argilas degradadas originadas do continente reencontram nas águas das bacias sedimentares os íons solúveis. À medida que as argilas são levadas mais para frente nas bacias sedimentares, elas reencontram um meio cada vez mais concentrado em íons. Os íons outrora perdidos e agora reencontrados penetram na rede cristalina. Verifica-se, portanto, que as condições climáticas atuais, notadamente a temperatura e a elevada precipitação combinadas às características topográficas da região, possibilitam que muitos desses materiais resultem da alteração dos minerais primários das rochas do Precambriano. A caulinita, illita e montmorilonita são os minerais neoformados dos sedimentos derivados dos granulitos (PINHEIRO, 1974, p.64).

Alguns autores relataram a presença de microelementos na estrutura dos óxidos de ferro, por meio de substituição isomórfica (SINGH; GILKES, 1992; KER, 1999). As correlações entre teor de ferro e microelementos extraídos pelo DCB foram altas e significativas para titânio, manganês, zinco, chumbo, níquel e cromo. Tais correlações significativas indicam que eles se encontram associados aos óxidos de ferro. Singh & Gilkes (1992) elaboraram um fator de retenção a partir dos teores totais (HF) e os obtidos com o DCB. A maior afinidade dos óxidos de ferro foi verificada para Cr e Mn, com retenção média de 41,8% e 39,8%, respectivamente.

No que se refere à relação entre os óxidos de ferro com os metais resistentes ao intemperismo, Melo et al., afirmam que:

Os óxidos de ferro dos solos da Formação Barreiras apresentam os menores valores de retenção de titânio associado com os maiores teores de anatásio na fração argila. A concentração relativa dos minerais de titânio está diretamente relacionada com o grau de evolução dos solos. Esses minerais, considerados resistentes no solo, concentram-se, residualmente, com o intemperismo e perda de ferro, alumínio e, principalmente, silte, acarretando maior participação dos óxidos de ferro no titânio da fração argila (MELO et al., 2001, p.28-29).

A substituição isomórfica de ferro por alumínio na estrutura da goethita e hematita é bastante comum e, como resultado, verificam-se mudanças no tamanho da célula unitária e cristalinidade da partícula (TAYLOR, 1987). Em razão do menor raio iônico do Al em relação ao Fe, o tamanho da célula unitária e o grau de

crystalinidade do mineral são reduzidos com a Si. Similarmente à substituição pelo Al, outros cátions (Ni, Cr, Co, Cu, Zn, Ti, etc) podem estar presentes na estrutura dos óxidos de ferro como substituintes isomórficos do Fe (SINGH; GILKES, 1992).

Avaliando os teores de elementos traços nas várias fases minerais (caulinita, ilita + quartzo, goethita e gibbsita) no ambiente dos sedimentos da Formação Barreiras, Goulart Júnior (1987) concluiu que os teores de Cu na caulinita são comparáveis àqueles do granito intemperizado. O Co é muito elevado enquanto o Cr, Ni e Zn apresentam-se muito altos. Para Mosser (1980), as correlações entre o Zn e a ilita em alguns perfis analisados é muito boa. O Cu segue mais ou menos o ferro e o potássio (ilita e goethita). O níquel e o cromo não mostram correlação nítida entre eles, o que significa que não compõem a mesma fase. Assim, percebeu ainda que o cromo parece mais ligado à ilita, enquanto o níquel parece mais correlacionado ao ferro. De acordo com os resultados obtidos, concluiu que os elementos traços Co e Zn são mais elevados quando a ilita existe em menor quantidade.

Mosser (1980) também mostra a possibilidade de elementos traços como Ni, Zn, Cu e Cr estarem situados em materiais secundários como ilita, goethita e caulinita. Observou maior teor na fração fina correlacionável aos elementos que são mais móveis no ambiente secundário: Cu, Co e Zn. O Cr apresentou valores semelhantes nas amostras com maior teor em fração fina e grosseira indicando uma certa estabilidade no ambiente.

## 2.4 DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DERIVADOS DE SEDIMENTOS BARREIRAS

Analisando as propriedades físico-hídricas de um Latossolo Amarelo coeso, Soares Neto (1999) percebeu grande redução de macroporosidade do horizonte A para os horizontes subsuperficiais coesos, que apresentaram valores em torno de  $0,12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ . Vale salientar que este valor é muito próximo da porosidade crítica de aeração ( $0,10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ), podendo prejudicar os processos de difusão gasosa e movimento da água, uma vez que os macroporos são os responsáveis pelo rápido fluxo de ar e de água no solo. Aliado a este aspecto, ressalta-se que, nas condições dos solos coesos, esta redução da macroporosidade pode gerar uma sobresaturação

temporária, ocasionando um ambiente redutor, e assim, tornando as espécies metálicas em seu menor estado de ionização (e menor potencial iônico), as quais, geralmente, apresentam-se no máximo de sua solubilidade. Para Rocha et al. (2004), em tais condições redutoras, pode ocorrer dissolução de óxidos de Mn, Al e Fe e a conseqüente liberação para a solução do solo de metais co-precipitados, como Zn, Co, Ni, Cu e Mn. Este é um fator que favorece a disponibilidade e lixiviação de íons metálicos para zonas de maior profundidade no perfil.

Outro fator de grande relevância na disponibilidade de metais pesados é a reação do solo. Para Rocha et al (2004), a acidez do solo é constituída de duas frações: *fração trocável*, que corresponde principalmente ao alumínio adsorvido no complexo de troca e a *fração titulável*, relativa principalmente ao  $H^+$  ligado covalentemente a compostos da matéria orgânica (grupos carboxílicos e fenólicos) e o alumínio ligado aos complexos argila-matéria orgânica.

Como a fração titulável se deve aos íons  $Al^{+3}$  e  $H_3O^+$ , fortemente retidos aos minerais da argila e matéria orgânica, evidenciando-se somente por extração em pH mais elevado, pode-se aceitar que, nas condições normais dos solos, o alumínio é o principal responsável pela acidez (BAIRD, 2002). Desta forma, a alta saturação por alumínio nos solos coesos, com o pH variando entre 3,7 a 5,5, influencia diretamente na disponibilidade de vários metais pesados.

De maneira geral, os metais pesados ocorrem sob forma catiônica simples ( $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  etc.) ou como ânions complexos ( $CrO_4^{2-}$ ,  $PbSO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$  etc.), dependendo das características físico-químicas do meio, como pH, Eh e temperatura. Quando entram no meio natural, estes contaminantes passam a interagir com a solução de subsuperfície (água), fases sólidas (minerais e matéria orgânica) e gases, podendo ser imobilizados parcialmente ou transportados por distâncias variáveis pelo fluxo das águas subterrâneas.

## 2.5 CONCENTRAÇÃO NATURAL DE METAIS PESADOS

Os metais pesados não abundam, normalmente, em estado natural, salvo em zonas muito localizadas, que são consideradas regiões anômalas. A anomalia é por definição um desvio da normalidade. É um desvio dos padrões geoquímicos comumente encontrados. Nas anomalias de origem antropogênica, a contaminação de metais tem formas de ocorrência diferentes daquelas de origem natural. A

característica mais típica das feições de contaminação é que sua fonte está localizada invariavelmente à superfície (ALLOWAY, 1995). Assim sendo, as contaminações nos solos são mais intensas e, na maioria dos casos, restrita aos horizontes superficiais.

Os metais, principalmente os metais pesados, em grande concentração, merecem maior preocupação por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Isto determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meios de condução, podendo-se acumular na biota em níveis elevados (COTTA et al., 2006).

A presença de metais pesados no solo pode ter origem antropogênica, que é a principal razão do aumento crescente na concentração de metais pesados em solos agrícolas. Os principais metais pesados presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura são o Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn e Zn. Dentre estes, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn) (ALLOWAY, 1995; ABREU et al., 2002).

Os locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos (BAIRD, 2002) e matéria orgânica (MOORE et al., 1989). A grande área específica e a natureza destas partículas favorecem a concentração preferencial dos metais (MOORE et al., 1989). A fração dos sedimentos menor que 63 µm foi sugerida por Forstner & Salomons (1980) para a determinação de elementos metálicos em sedimentos.

A quantidade de metais disponíveis nos solos e sedimentos também estão reguladas, em parte, pelas trocas iônicas. A troca iônica e a formação de quelatos com a matéria orgânica são os principais processos que facilitam a disponibilidade dos metais e o grau de impacto ambiental causado pelos mesmos. A atividade de um metal particular é determinada pelo seu equilíbrio entre as frações argila, matéria orgânica, óxidos hidróxidos de Fe, Al e Mn e quelantes solúveis (KING, 1996). Os procedimentos de extração parcial e extração total de metais em solos e sedimentos visam estabelecer a fração disponível ou facilmente trocável em função de variáveis físico-químicas do ambiente (TEÓDULO et al., 2003).

Para Ferreira et al. (2001) e Teódulo et al. (2003), em condições normais, a principal fonte dos elementos traço em solos e sedimentos deriva do material



parental e das rochas que lhes deram origem e do grau de intemperização que esse material sofreu. A influência do material parental no conteúdo total e forma química dos elementos traço em solos é modificada por uma variedade de processos pedogenéticos que afetam a mobilidade e redistribuição dos elementos traço nos perfis do solo. Assim, o intemperismo e outros processos pedogênicos que, atuando sobre a rocha matriz, geram os elementos traços, podem propiciar um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados (MALAVOLTA, 1994).

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

Para McBride (1994), o impacto do excesso de metais pesados no solo depende principalmente da quantidade e das formas químicas em que se encontram estes metais.

## 2.6 RELAÇÃO ENTRE OS METAIS E OS ATRIBUTOS FÍSICOS, QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS DO SOLO

Para Alloway (1995) e King (1996) embora a solubilidade do metal dependa de suas formas químicas, o pH do solo é a mais importante propriedade do solo que afeta sua solubilidade. Os metais pesados, presentes como cátions no solo, são retidos no complexo de troca e se tornam menos disponíveis a pH elevado do que a baixos valores de pH e apenas de 1 a 10% do conteúdo total se torna disponível para as plantas (MALAVOLTA, 1976). Segundo Pierangeli et al. (2001), pequenas variações de pH podem causar grandes modificações na disponibilidade dos metais.

O pH possui forte influência na adsorção de metais pesados, já que, em conjunção com condições oxirredutoras do meio, determina o equilíbrio entre as formas mais móveis, de mais baixas valências, e as menos móveis, de mais altas



valências. Em geral, o pH deve exceder 6,5, a fim de minimizar a mobilidade e toxicidade de tais elementos (ELLIS; KNEZEK, 1977).

Estudos de fracionamento de metais pesados realizados por Amaral Sobrinho et al. (1997) e Gomes et al. (1997) indicaram a importância dos óxidos de ferro e alumínio na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e, ou, co-precipitação. Para Oliveira & 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 biodisponibilidade 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 CTC expressa a quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa, representando indiretamente a quantidade de cargas negativas do solo (SPOSITO, 1989).

A adsorção de cátions metálicos, como o  $\text{Cu}^{+2}$  e o  $\text{Zn}^{+2}$ , por meio da formação de complexos “internos”, é o principal mecanismo de adsorção de metais de transição e metais pesados na superfície de óxidos, oxidróxidos, hidróxidos, silicatos amorfos, caulinita e colóides orgânicos (McBRIDE, 1994), o que afeta a sua disponibilidade para as plantas. Por outro lado, é desejável que metais, outros íons e moléculas poluentes do ambiente formem complexos de esfera-interna com os grupos funcionais de superfície do solo, pois é uma forma de reduzir a sua mobilidade no perfil do solo e seus impactos no ambiente (SPOSITO, 1989; MEURER, 2006). Tal fato decorre do papel importante que apresenta a configuração eletrônica do grupo funcional da superfície e do cátion. Os metais de transição e pesados geralmente apresentam orbitais “d” livres, conseqüentemente, apresentam melhor acomodação de elétrons, maior potencial iônico e maior eletronegatividade, tendendo a formar predominantemente ligações covalentes, resultando a esses metais baixa mobilidade e biodisponibilidade no solo (SPOSITO, 1989; ERNANI, 2008).

Os óxidos e as argilas, no solo e nos sedimentos, tendem a adsorver os metais em solução, mas a presença de matéria orgânica dissolvida, mesmo em pequenas concentrações, pode formar complexos solúveis com os metais aumentando sua mobilidade no solo (McBRIDE, 1994).

A matéria orgânica do solo exerce forte influência na retenção de Pb e Cu por meio da formação de complexos organometálicos (BAKER, 1995). Em condições naturais, os complexos organometálicos são insolúveis, em razão da interação com os minerais de argila (STEVENSON, 1991). Embora vários trabalhos relatem estar o chumbo nos solos predominantemente ligado à matéria orgânica, Pierangeli et al. (2001) obtiveram ausência de correlação entre a matéria orgânica e adsorção de chumbo para três valores de pH estudados (4,5; 5,5 e 6,5).

A interação da matéria orgânica com os argilominerais e os óxidos do solo altera as cargas de superfície. A matéria orgânica é adsorvida à caulinita e aos óxidos de ferro e essa interação resulta na diminuição das cargas positivas, aumentando dessa forma, a capacidade de troca de cátions (MEURER, 2006).

O teor de carbono orgânico que, de maneira geral, indica a quantidade de biomoléculas dissolvidas na solução do solo, é um componente que afeta a composição química, as formas (especiação) e a atividade dos íons que se encontram na solução do solo (MEURER, 2006). Os compostos orgânicos mais complexos, como os ácidos fúlvicos e húmicos, também são encontrados na solução do solo e são os principais agentes complexantes orgânicos (ligantes) de metais (BAKER, 1995). O entendimento das reações químicas entre o carbono orgânico dissolvido na solução do solo e os metais é importante devido ao impacto potencial que os complexos formados têm em aumentar sua mobilidade e toxicidade.

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

Para o diagnóstico de áreas potencialmente poluídas, bem como para o monitoramento de áreas agrícolas é necessário 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).

### **2.6.1 Metais pesados pesquisados**

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. Os metais essenciais podem também produzir efeitos tóxicos, quando são absorvidos em quantidades elevadas (RAIJ, 1991; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MOURA et al, 2006).

Para Nuñez et al. (1999), os solos cultivados sob sistema de preparo reduzido apresentaram maior concentração de nutrientes e metais pesados na camada de 0-0,5 m. No geral, estudos de mobilidade têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo, enquanto Zn, Mn, Ni e Cd são, respectivamente, mais móveis (FONTES et al., 1993). Para Alloway (1995), Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb e Zn estão concentrados mais no horizonte superficial como resultado da ciclagem pela vegetação, deposição atmosférica e adsorção pela matéria orgânica do solo, enquanto Al, Fe, Ga, Mg, Ni, Se, Ti, V e Zr encontram-se no horizonte subsuperficial associados com a acumulação de argila, óxidos e oxidróxidos translocados.

Os níveis naturalmente presentes de metais em solos tem sido referidos por alguns autores como os teores relativos às linhas de base geoquímicas dos elementos (“geochemical baselines”) (SALMINEM; TARVAINEN, 1997). De acordo com Wilcke et al (1999), elementos-traço parecem estar menos disponíveis em solos altamente intemperizados (como aqueles derivados dos sedimentos da Formação Barreiras) que em solos derivados de clima temperado.

## 2.7 TÉCNICAS PARA A ABERTURA E DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS NOS SOLOS

Solos tropicais são tipicamente ricos em óxidos, principalmente de ferro e de alumínio. Os procedimentos de extração parcial e total de metais em solos e

sedimentos visam principalmente estabelecer a fração biodisponível ou facilmente trocável em função de variáveis físico-químicas do ambiente.

Para Tessier et al. (1979), o solo pode ser dividido em frações específicas, as quais podem ser extraídas seletivamente pelo uso apropriado de reagentes e, embora sejam mais complexos, o uso de métodos de fracionamento fornece informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química e mobilização de metais pesados, possibilitando a avaliação do potencial ecotóxico de cada elemento nas mesmas.

A determinação dos teores totais de metais pesados por meio da digestão do solo com ácidos fortes pode avaliar o acúmulo de metais no solo ao longo dos anos, assim como possíveis contaminações (McBRIDE, 1994). O procedimento analítico relativo ao método U.S. EPA para os metais prata (Ag), alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), zinco (Zn) e vanádio (V) são determinados por digestão das amostras com água régia e a determinação por absorção atômica.

Embora a água-régia não seja considerada como um método capaz de fornecer o teor total de metais pesados, admite-se que esse método forneça uma estimativa razoável da quantidade máxima que poderá estar disponível para as plantas ou ser lixiviado para a água subterrânea (BAGHDADY; SIPPOLA, 1983; DIAZ-BARRIENTOS, 1991). Para Ure (1995) e Teódulo et al. (2003), a água régia é um dos métodos de extração parcial mais efetivo por efetuar a dissolução da amostra com o mínimo ataque à estrutura dos silicatos detríticos e produzir uma recuperação mais significativa dos metais.

Além de ser um método de execução simples e seguro para o operador, a extração com água régia em bloco digestor possibilita a extração simultânea de até quarenta amostras. A capacidade de extração de metais do solo por água-régia tem sido avaliada por diversos autores. Em geral é aceito que as extrações por água-régia recuperam entre 70 e 90% do conteúdo total de cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e chumbo (BAGHDADY; SIPPOLA, 1983; URE, 1995). Fadigas et al. (2002) conseguiram recuperar, em média, 100% de cobalto, 95% do cromo, 89% do cobre, 96% do manganês, 98% do níquel, 84% do zinco e 90% do

ferro em relação à mediana das concentrações informadas pelo programa WEPAL-ISE.

## 2.8 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO REGIONAL

Vários estudos (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003; MARINS et al., 2004; LUIZ SILVA et al., 2006) têm reportado que a média mundial (“Clarke” geoquímico) e as concentrações médias de metais no folhelho são muito elevadas para representarem os níveis de “background”. Uma das soluções propostas desde o início das avaliações de metais pesados é definir limites de “background”, por meio da avaliação dos teores existentes nos sedimentos, em regiões específicas. Diante disto, Marins et al. observam que:

Para avaliar “backgrounds” regionais, isto é, valores básicos ou naturais, é necessário uma boa compilação de dados e um controle crítico que gerencie os resultados de forma abrangente, considerando as variabilidades do elemento ou substância em questão numa determinada matriz, sendo ilusória a idéia de “background” geoquímico global que teve importância nas primeiras avaliações geoquímicas, quando poucas medidas reais tinham sido feitas em diferentes partes do mundo (MARINS et al., 2004, p.767.)

Desta forma, o “background” geoquímico regional a partir dos valores médios das concentrações dos elementos (LUIZ-SILVA et al., 2006) em áreas preservadas (bosques) toma uma importância fundamental, considerando que, apesar de a concentração de metais pesados em solos ser primariamente herdada do material parental, com o transcurso do tempo seus conteúdos podem variar devido à contaminação proveniente de atividades humanas e à ação de processos pedogenéticos zonais, que são determinados, principalmente, pela topografia, pelo clima e pela vegetação (McBRIDE, 1994).

## 2.9 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

### 2.9.1 Análise de correlação

A compreensão de diversos fenômenos exige que se possa avaliar quantitativamente o grau de relação entre duas ou mais variáveis. A estatística fornece algumas ferramentas para esta avaliação.

Segundo Harnett & Murphy (1976), o grau de relação linear entre duas variáveis aleatórias  $x$  e  $y$ , pode ser expresso pelo coeficiente de correlação entre elas, dado por:

$$r = \text{Cov}[x,y] / \sigma_x \cdot \sigma_y$$

em que:

$r$  = coeficiente de correlação;

$\text{Cov}[x,y]$  = Covariância entre as variáveis  $x$  e  $y$ .

= Desvio padrão dos valores da variável  $x$  ou  $y$ .

Se as variáveis apresentam uma perfeita relação linear, com declividade positiva, então o coeficiente é igual ao valor um, positivo. Se a relação linear ocorre, mas a declividade é negativa, então o valor do coeficiente é também um, porém negativo. O coeficiente de correlação entre duas variáveis pode ser testado estatisticamente.

Estudos de correlação e o equacionamento de modelos de regressão múltipla, a fim de estabelecer a contribuição de propriedades do solo, têm sido apresentados para muitos metais (MATOS et. al., 1995). O fato de ter um valor de “ $r$ ” igual a zero não significa que não exista correlação entre as variáveis; significa que elas não têm, entre si, apenas a correlação linear.

O coeficiente de correlação de *Spearman* é o coeficiente de correlação entre os *ranks* das variáveis em vez de entre os valores das variáveis; além de robusto, não é insensível para as relações que não sejam lineares entre as variáveis, como ocorre com o coeficiente de correlação de *Pearson*.

Para Gonçalves et al (2001) é muito importante considerar que correlação linear não implica em relação causa-efeito. Para avaliar a relação de dependência de uma variável em relação a outra, tem-se o recurso da regressão linear. Procura-se descrever, por um modelo matemático, a relação entre as variáveis. O coeficiente de determinação  $R^2$  expressa o quanto da variação da variável dependente pode ser

explicada pela variação da variável independente e o teste “F” avalia se há relação de dependência entre as duas variáveis.

Uma análise de correlação não permite fazer previsões, porém é útil para identificar as variáveis que poderiam funcionar como preditoras. Para Andriotti (2003), só se deve utilizar a regressão se a correlação entre as variáveis for significativa. A correlação mede a força ou o grau de relacionamento entre duas variáveis, e a regressão fornece uma equação que descreve o relacionamento entre elas em termos matemáticos.

Segundo Mattiazzo & Gloria (1995), os parâmetros mais indicados para definir a quantidade máxima de metais a ser aplicado em um solo são o conteúdo de argila e de óxidos de ferro e de alumínio. De acordo com Goulart Júnior (1987), a correlação entre a proporção de argila e a concentração de metais no solo é notável. Correlações positivas foram encontradas entre os teores de argila e os níveis de cromo ( $r = 0,88^{**}$ ), chumbo ( $r = 0,72^{**}$ ), zinco ( $r = 0,77^{**}$ ) e molibdênio ( $r = 0,80^{**}$ ) (SOUZA, 1996). De forma similar, foram encontradas correlações entre os valores da relação  $Fe_2O_3$ /argila e os teores de cobre e zinco (FADIGAS et al., 2002).

Para Matos (1995), *apud* CETESB (2001), as melhores correlações para adsorção do cádmio foram pH, teor de matéria orgânica, CTC e superfície específica, para o chumbo foram teor de argila, pH, soma de bases ou cálcio trocável, para o cobre foram pH, soma de bases ou cálcio trocável, teor de matéria orgânica e CTC, enquanto para o zinco foram o pH, CTC, superfície específica e óxidos de ferro amorfos.

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

Segundo King (1996), quando a concentração extraível do metal pesado e o pH do solo são usados em análise de regressão múltipla, os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são significativamente elevados, melhorando a predição por meio de equações, embora Goulart Júnior (1987) não tenha encontrado correlações entre o pH e as concentrações de metais, ressaltando-se, contudo, a estreita faixa de variação da maioria das medidas analisadas, entre 5,0 e 6,5.



### 2.9.2 Análise multivariada

A grande quantidade de informação química que pode ser obtida no solo remete à necessidade de se complementar a descrição estatística usando análise simultânea de todas as amostras e variáveis.

Os métodos estatísticos multivariados consideram as amostras e as variáveis em seu conjunto, permitindo extrair informações complementares que a análise univariada não consegue evidenciar. A análise multivariada reduz a complexidade do problema em questão, sem causar perda relevante de informação e, ao mesmo tempo, evidencia as relações entre as variáveis constituintes da base de dados. Um dos objetivos da utilização da análise multivariada é reduzir a representação dimensional dos dados, organizando-os em uma estrutura que facilita a visualização de todo o conjunto de dados.

Uma variedade de métodos estatísticos tem sido utilizada em estudos envolvendo a determinação e comportamento de metais pesados no solo. Estes estudos baseiam-se principalmente no uso de equações de regressão simples ou múltipla, relacionando as concentrações dos metais com as propriedades do solo (LEMONS, 2000; FADIGAS et al., 2002; MINGOTTI, 2005), análise de agrupamento - CA (OLIVEIRA et al., 1999; MANLY, 2008), análise de componentes principais - PCA (BARONA; ROMERO, 1996; CORRAR et al., 2007) e análise discriminante - DA (FADIGAS et al., 2002; MINGOTTI, 2005; HAIR et al., 2005). Esta série de métodos ou técnicas permite estudar as inter-relações entre várias variáveis simultaneamente ou entre conjuntos de variáveis. Além disso, são normalmente explorados outros aspectos relativos à forma de distribuição de dados, identificação de *outliers* e medidas de dispersão e frequência, as quais são tratadas como parte da análise descritiva dos dados.

### 2.9.3 Análise de regressão múltipla (ARM)

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



independentes contidas em uma determinada matriz. Ela cria as condições necessárias para descrever, por meio de um modelo matemático, a relação entre uma variável dependente quantitativa e duas ou mais variáveis quantitativas ou qualitativas (variáveis *dummies*).

Além do levantamento das concentrações de metais nos solos derivados dos sedimentos terciários da Formação Barreiras, é propósito deste trabalho correlacionar as concentrações naturais dos metais e as principais propriedades físicas e químicas do solo, tendo como objetivo a formulação de equações derivadas pelo método de regressão linear, para estimar o teor do metal a partir dos valores encontrados para as propriedades do solo.

Ao se desenvolver valores numéricos baseados nas relações entre a variável química desejada e atributos do solo, alguns problemas de ordem prática devem ser considerados, como a necessidade de quantificação de um determinado número de parâmetros, pois vários cenários de exposição devem ser considerados, e ainda como lidar com as incertezas em todos os estágios da derivação dos critérios numéricos (CASARINI, 2000).

O coeficiente de determinação  $R^2$  indica a perfeição do ajuste realizado pela regressão e pode ser interpretado como a proporção total de variação em torno da média explicado pela regressão.

Enquanto a ACP é o método que se apresenta como o mais efetivo na detecção das anomalias de intervalo de valores elevados, a análise de regressão múltipla (ARM) é mais efetiva na detecção de anomalias relacionais (RANGEL, 2005).

#### **2.9.4 Análise de componentes principais (ACP)**

A análise de componentes principais (ACP) consiste numa transformação da matriz de dados com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, por meio de um número menor de fatores. Estas novas variáveis são obtidas em ordem decrescente de quantidade de informação estatística que descrevem, ou seja, a primeira componente principal aponta a direção de maior variação dos dados, a segunda, que é ortogonal à primeira, aponta outra direção que descreve a maior variação restante dos dados e assim por diante (MINGOTTI, 2005). Diante da perspectiva do resumo de dados, Hair et al. (2005) consideram que

a análise de componentes principais fornece ao pesquisador uma clara compreensão sobre quais variáveis podem atuar juntas e quantas variáveis podem realmente ser consideradas como tendo impacto na análise.

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

### **2.9.5 Análise de agrupamento (AA)**

A técnica de análise de agrupamento (“cluster analysis”) serve essencialmente para agrupar os dados de acordo com o grau de “proximidade” ou “parentesco” entre os objetos, nos diferentes níveis. Este método utiliza as distâncias entre os objetos quando da formação dos grupos, que são baseadas em dimensões simples ou múltiplas. A distância euclidiana (STATSOFT, 2004) é uma medida de dissimilaridade aplicável nos casos em que existe correlação residual entre as características e, ou, propriedades analisadas. Os resultados obtidos por esta técnica são expressos por meio de sua representação gráfica denominada dendrograma.

O método de Ward parte de uma análise de variância para avaliar as distâncias entre grupos (“cluster”). Este método tenta minimizar a soma dos quadrados de quaisquer dois grupos hipotéticos que poderão se formar em cada passo, diminuindo assim a perda de informação de cada etapa no processo de agrupamento.

Para Guerra (1988), a média aritmética não deve ser utilizada para estimativas devido à grande influência que sofre dos valores elevados. Assim, para efeito de parametrização dos recursos naturais emprega-se a média geométrica (média aritmética dos logaritmos) na caracterização dos elementos em cada grupo formado.

### 2.9.6 Análise discriminante (AD)

A análise discriminante tem a finalidade de classificar amostras de origem desconhecida em agrupamentos já conhecidos. Desta forma, o objetivo primordial da análise discriminante é entender as diferenças de grupos para prever a possibilidade de que um indivíduo ou objeto pertença a uma classe ou grupo em particular, com base em diversas variáveis independentes.

Para Hair et al. (2005), a análise discriminante envolve determinar uma combinação linear de duas ou mais variáveis independentes que discriminarão melhor entre grupos definidos *a priori*. A equação ou função linear discriminante assemelha-se a uma equação de regressão múltipla. É composta pelas variáveis independentes que representam as características do elemento, que são ponderadas pelo nível de sua importância ou impacto que causam no resultado ou variável dependente. Segundo Corrar et al. (2007), a equação discriminante é representada pela expressão:

$$Z = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n$$

onde:

“Z” é a variável dependente categórica, que indica uma pontuação ou escore discriminante;

“a” é o intercepto da função quando  $X_n = 0$ ;

“ $b_n$ ” é o coeficiente discriminante ou a capacidade que cada variável independente tem em discriminar (o peso de cada uma na função);

“ $X_n$ ” são os valores das variáveis independentes.

As funções de classificação de Fisher são empregadas para fazer previsões de pertinências a grupos. Para Hair et al. (2005), esta classificação é realizada calculando um escore para cada observação na função de classificação de cada grupo e então designando a observação ao grupo com o maior escore.

### 2.9.7 Considerações finais

De forma conjunta, a utilização dos métodos multivariados contribuirá para gerar os valores orientadores dos metais pesados relacionados neste trabalho de pesquisa, visando, desta forma, auxiliar para a identificação de locais impactados por estes atributos inorgânicos na área de abrangência proposta neste estudo.

Além das questões referentes aos impactos ambientais causados pelos metais pesados, é bastante relevante avaliar a disponibilidade dos micronutrientes para a biota, principalmente considerando um ambiente simplificado neste aspecto, qual seja os solos formados a partir de sedimentos da Formação Barreiras. Diante deste cenário, vale considerar que no estado da Bahia existem poucas informações analíticas sobre concentrações de micronutrientes no solo.

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 e que o uso de valores internacionais pode levar a avaliações inadequadas, uma vez que existem diferenças nas condições climáticas, tecnológicas e pedológicas de cada região, a elaboração de índices geoquímicos e valores orientadores (referência e tolerância) ao nível estadual (Tabuleiros Costeiros) possibilitará um julgamento preliminar de áreas com suspeita de poluição, auxiliando a ação dos órgãos de fiscalização e monitoramento ambiental.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a realização dos estudos necessários para:

1) 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, para determinação de índices geoquímicos regionais, visando proporcionar ferramentas para a distinção entre a contribuição natural da antrópica.

2) 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.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS EM ESTUDO

A Mata Atlântica de Tabuleiros constitui um dos biomas de maior diversidade e situa-se sobre uma seqüência de colinas tabulares, daí o nome Mata de Tabuleiros. Os tabuleiros atingem de 20 a 200m de altitude e foram depositados durante o período terciário – Formação Barreiras (RIZZINI, 1997). No Recôncavo Baiano, os tabuleiros são formados por depósitos sedimentares do Terciário, das Formações Capim Grosso e/ou Barreiras, com predominância dos solos do tipo Latossolos (RIBEIRO, 1998).

Na ausência de poluição, entendendo-se poluição como contribuição antrópica ou resultante de fontes naturais anômalas (atividades vulcânicas e fontes termais), os níveis de base, “background”, da maior parte dos elementos são determinados pela litologia original e pelo efeito e magnitude do intemperismo (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003). As anomalias de origem antrópica apresentam formas de contaminação de metais diferentes daquelas de origem natural. Assim, caso os valores anômalos sejam devido à contaminação, as camadas superficiais apresentarão maiores teores de metais em relação aos horizontes mais profundos, observando-se, sobretudo, a abundância natural de cada metal nos respectivos extratos edáficos. Desta forma, foram escolhidas como “background” para o estudo, áreas protegidas em solos derivados da Formação Barreiras, localizadas nos seguintes municípios (Figura 2): Santo Antônio de Jesus (Estação Experimental “Waldemar Cova”), Cruz das Almas (Gerência Regional da EBDA – “Mata de Cazuzinha”), Conceição do Almeida (Estação Experimental de Mandioca e Fruticultura Tropical) e Amélia Rodrigues (Estação Experimental de Rio Seco). A Tabela 1 apresenta as coordenadas geográficas de cada área estudada.

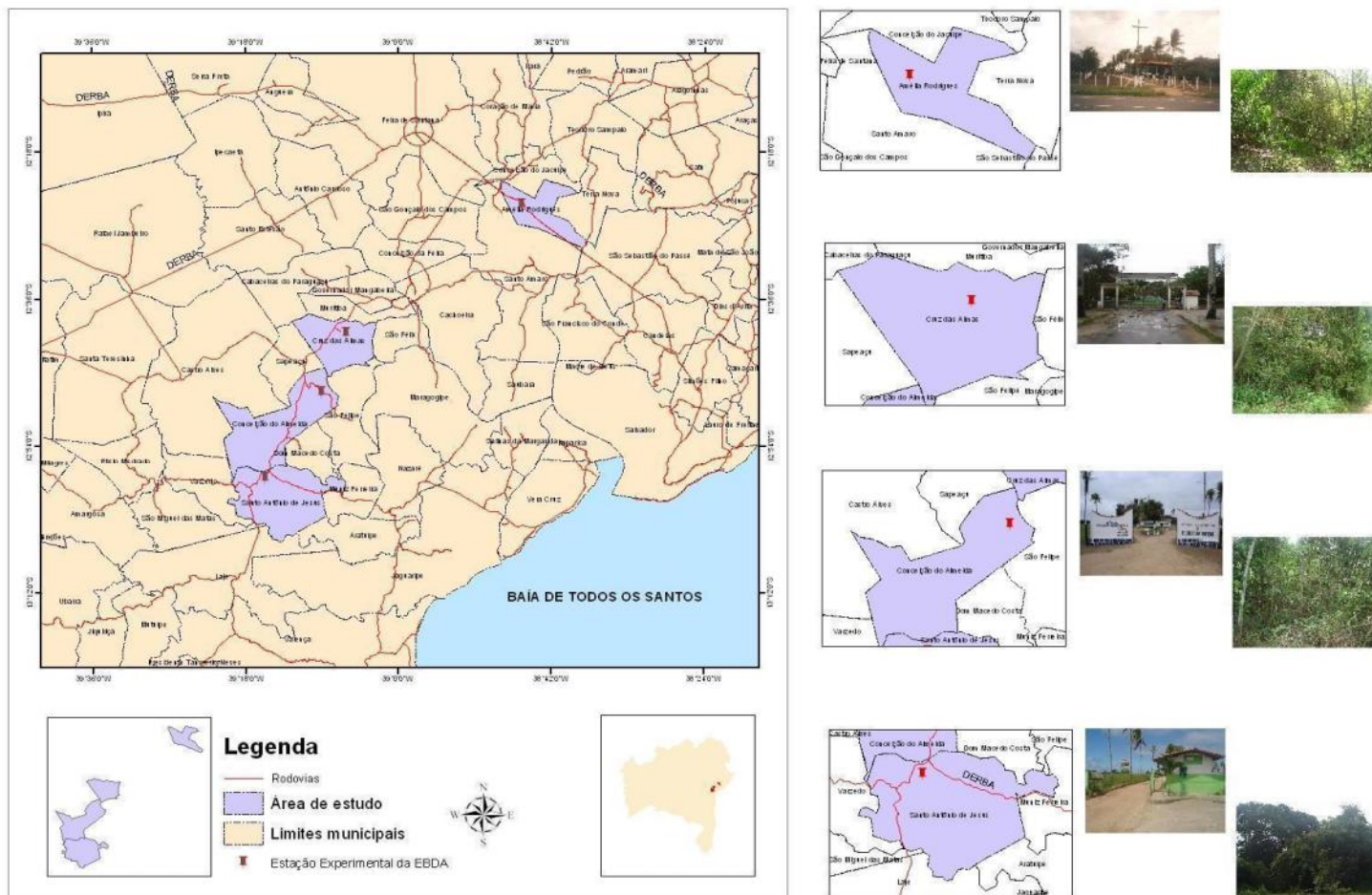


Figura 2. Localização das Estações Experimentais utilizadas como ambientes de amostragem



Tabela 1. Coordenadas geográficas das áreas de pesquisa.

LOCAL	COORDENADAS
Amélia Rodrigues <b>Estação Experimental de Rio Seco</b>	12° 24' 32" S 38° 45' 32" W
Conceição do Almeida <b>Estação Experimental de Fruticultura Tropical</b>	12° 47' 3438" S 39° 09' 031" W
Cruz das Almas Gerência Regional da EBDA <b>Mata de Cazuzinha</b>	12° 40' 12" S 39° 06' 7" W
Santo Antonio de Jesus <b>Estação Experimental Waldemar Cova</b>	12° 58' 9" S 39° 15' 39" W

### 3.1.1 Geologia e geomorfologia

As principais classes de solo presentes no ambiente em estudo são o Latossolo Amarelo e o Argissolo Amarelo e estão correlacionadas com as regiões geomorfologicamente denominadas Tabuleiros Costeiros e geologicamente sobre o Terciário da Formação Barreiras (RIBEIRO, 1998).

O relevo varia de plano a suave ondulado, com declividades predominantes de 0 a 6%, com trechos ondulados e forte ondulados próximos às linhas principais de drenagem. A erosão fluvial forma uma rede de drenagem que diseca bastante a região (RIBEIRO, 1991).

Havia, outrora, uma floresta estacional semidecidual ecologicamente adaptada ao clima com duas estações mais ou menos demarcadas (uma chuvosa e outra seca); essa vegetação nativa foi praticamente devastada, dando lugar às pastagens, culturas agrícolas de subsistência e pequenos pomares. As áreas abandonadas são ocupadas, rápida e espontaneamente, por espécies arbustivas características da caatinga (RIBEIRO, 1991; RIBEIRO, 1993; RIBEIRO et al., 1995).

### 3.1.2 Solos utilizados

Para realizar o estudo, foram utilizadas amostras de solo, localizadas nos horizontes A e B de latossolos encontrados em 4 municípios dos tabuleiros. As amostras foram coletadas em áreas sob vegetação nativa (Figura 3), com mínima ou nenhuma atividade antrópica, empregada como referência por se tratar de um sistema em equilíbrio e sem histórico de intervenção humana: em Conceição do Almeida (Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico); em Cruz das Almas (Latossolo Amarelo Distrocoeso típico); em Amélia Rodrigues (Latossolo Amarelo Distrocoeso típico); em Santo Antônio de Jesus (Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico).

### 3.1.3 Amostragem

Foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0,0 - 0,2m (Figuras 4 e 5) e 0,8 - 1,0m (Figura 6), 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 idéia preliminar sobre as concentrações de metais no solo, incluindo as variações decorrentes das alterações das características do solo em subsuperfície (CETESB, 2001).

Após a coleta das amostras, o material foi acondicionado em béqueres de polietileno (previamente lavados com ácido nítrico 10%), lacrados com filme plástico e transportados para o laboratório. O material foi submetido à secagem à temperatura ambiente (25 a 30°C), quarteados, sendo duas partes separadas para as análises químicas, uma parte para a avaliação granulométrica e a outra estocada como contra-prova.

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





Figura 3. Detalhe da área sob vegetação natural utilizada para amostragem



Figura 4. Detalhe da coleta de amostras na profundidade de 0,0 - 0,20m



Figura 5. Detalhe da retirada de amostra na camada superficial



Figura 6. Detalhe da retirada de amostras na camada subsuperficial

### 3.2 ANÁLISES

As amostras foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneiras de 2mm de diâmetro de malha (Figura 7) para análise química e trituradas em almofariz de porcelana, para determinação de metais pesados. Em seguida, as amostras foram caracterizadas física (Figuras 8, 9 e 10) e quimicamente.

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

### 3.3 ABERTURA E DETERMINAÇÃO DOS METAIS NO SOLO

#### 3.3.1 Equipamentos e acessórios

O equipamento utilizado para a abertura das amostras com ataque ácido (água régia) foi um bloco digestor marca Tecnal modelo Te 40/25, enquanto que na determinação dos metais foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica seqüencial com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), modelo Liberty 150, equipado com câmara de nebulização e nebulizador para altas concentrações de sólidos dissolvidos. Os extratos obtidos foram analisados utilizando-se argônio ultrapuro. 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<sup>-1</sup>, respectivamente; linha de emissão de Cd (228,802nm), Co (308,2), Cr (267,7), Cu (324,8), Mo (202), Ni (231,6), Pb (220,4), Zn (206,2), Mn (257,6), Fe (259,9), Ti (334,9) e Al (396,1) e altura de observação 10mm; vazão de introdução da amostra de 2,8 mL.min<sup>-1</sup>.





Figura 7. Detalhe do preparo da amostra em peneira com crivo de 2mm



Figura 8. Detalhe das amostras para secagem na estufa



Figura 9. Detalhe das amostras no agitador horizontal



Figura 10. Detalhe do processo de separação das frações granulométricas pelo método da pipeta

### 3.3.2 Procedimentos de extração

A determinação dos teores de metais pesados (**Cu, Cd, Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Mo, Mn, Fe, Ti e Al**) no solo foi feita em triplicata, tomando-se cerca de 250 mg de cada amostra (TFSA), triturada em gral até pó fino (Figuras 11 e 12) e passada em peneira número 100 (145 $\mu$ m). Em seguida, procedeu-se a extração com abertura ácida (Figuras 13, 14, 15 e 16) para dissolução com água-régia (HCl/HNO<sub>3</sub>) para a determinação dos pseudo-totais (McGRATH; CUNLIFFE, 1985), após avaliação do método com amostras certificadas (NIST - solo *San Joaquin* – SRM 2709). Os extratos obtidos foram analisados por espectrometria, em plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) (Figuras 17 e 18). Os valores de concentração dos metais foram expressos em peso seco (105°C).

Adotou-se a digestão com água régia por ser a mais utilizada por instituições que certificam amostras de solo. Além disso, admite-se que esse extrator forneça uma estimativa razoável do máximo disponível para a planta ou para as águas subterrâneas (DIAZ BARRIENTOS, 1991; CETESB, 2001; FADIGAS et al., 2002).

A água utilizada nas análises foi obtida de um purificador NANOpure no laboratório da Embrapa, tendo resistividade em torno de 18,2 $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, sendo purificada imediatamente antes do seu uso e estocada em recipientes de polietileno transparente.

Toda vidraria utilizada (béqueres, balões volumétricos, balões de fundo chato e béqueres de polietileno) foi previamente descontaminada utilizando imersão em HNO<sub>3</sub> 1:1 e água deionizada recém-preparada.



Figura 11. Detalhe da trituração das amostras em almofariz de porcelana



Figura 12. Detalhe da pesagem das amostras no laboratório de solos da UFRB





Figura 13. Detalhe das amostras no bloco digestor



Figura 14. Dança das amostras no bloco digestor





Figura 15. Preparação dos reagentes



Figura 16. Detalhe da filtração das amostras



Figura 17. Detalhe do ICPOES: equipamento utilizado para a determinação das concentrações dos metais pesados



Figura 18. Detalhe dos filtrados

### 3.4 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO REGIONAL

Para a avaliação da intensidade da contaminação dos sedimentos foi empregado o índice de geoacumulação (LUIZ-SILVA et al., 2002) modificado por Moreira & Boaventura (2003) e Marins et al. (2004). Este índice estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região em análise e um valor referencial regional.

É calculado pela fórmula:  $I_{GEO\ regional} = \text{Log}_2 (C_N / 1,5 C_B)$

onde:

$C_N$  = Concentração média do metal N na fração fina - silte/argila - do sedimento a ser classificado (ROUSSIEZ et al., 2005);

$C_B$  = Concentração média de “background” do metal.

O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de “background” devido a efeitos litogênicos.

O  $I_{GEO}$  é amplamente usado em trabalhos de avaliação geoquímica de ambientes impactados, servindo como uma medida quantitativa do enriquecimento (ou empobrecimento) relativo de elementos químicos. Para este parâmetro, o “background” geoquímico natural para a área investigada foi calculado a partir dos valores médios das concentrações dos elementos nos sedimentos das camadas inferiores (0,8 - 1,0m) (LUIZ-SILVA et al., 2006) das áreas preservadas (bosques).

A utilização da composição média como referência (“background”) regional permite que o grau de contaminação de áreas diferentes possa ser comparado. O  $I_{GEO}$  consiste de sete classes distintas (níveis de enriquecimento dos metais), que variam de 0 a 6 e estão relacionadas com intensidades progressivas de contaminação (LUIZ-SILVA et al., 2002). O valor mais alto corresponde a um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes acima dos valores médios da composição do background regional.

A média aritmética não foi utilizada para estimativas devido à grande influência que sofre dos valores elevados. Assim, para efeito de parametrização dos recursos naturais, empregou-se a média geométrica (média aritmética dos logaritmos) na caracterização dos elementos em estudo.

## 3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

### 3.5.1 Análise estatística clássica

Para execução dos procedimentos estatísticos foram utilizados os programas Statistica 7.0 e o SPSS 13.0 for Windows.

O compêndio estatístico foi composto pelas medidas de posição (média, mediana e moda), de dispersão (valores mínimo e máximo, variância, desvio-padrão, coeficiente de variação, amplitudes total e interquartílica, quartis superior e inferior) e de forma (análise da variabilidade dos conjuntos de dados, acompanhada da análise gráfica de aderência dos resultados às retas de *Henry* e dos histogramas de probabilidade normal para verificação da normalidade da distribuição dos dados, coeficientes de assimetria e curtose) (LIBARDI et al., 1996). A composição de gráficos de caixa do tipo “*box-plot*” foi utilizada para verificação de valores *outliers* e o teste de *Kolmogorov-Smirnov* (KS), com correção de significância de *Lilliefors* (para aumentar a robustez) foi utilizado para avaliar o ajuste dos dados à distribuição normal (SOARES, 2004; CORRAR et al., 2007).

O estudo da natureza das distribuições dos dados tem por finalidade verificar a viabilidade da aplicação de técnicas estatísticas paramétricas, desde que essas inferências só são possíveis se a população de onde provêm os dados seja do tipo normal ou gaussiana. Os dados que não apresentaram distribuição normal foram transformados de acordo com o tipo de assimetria apresentada e novamente submetidos aos testes estatísticos supracitados.

Os limites para valores *outliers* foram calculados de acordo com o critério sugerido por Libardi et al. (1996), segundo o qual o limite crítico para os outliers é definido a partir da dispersão interquartil (DQ), sendo o limite superior definido por  $(Q_3 + 1,5 \text{ DQ})$  e o inferior por  $(Q_1 - 1,5 \text{ DQ})$ , em que  $Q_1$  e  $Q_3$  são o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente. Quando os atributos avaliados apresentaram tais valores atípicos, os procedimentos estatísticos foram novamente aplicados após sua eliminação do conjunto de dados.

Utilizou-se o teste não paramétrico *Kruskal-Wallis* para verificar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os dados de superfície (0,0 – 0,20m) e subsuperfície (0,8 – 1,0m), objetivando comprovar para os metais e parte das propriedades do solo a possibilidade de utilização destes dados em conjunto.

Testou-se ainda a existência ou não de significância estatística das profundidades analisadas por um método paramétrico, o teste “t” de Student, para comprovar os resultados obtidos pelo teste não paramétrico (CETESB, 2001).

O estudo das estatísticas básicas foi fundamental para um conhecimento preliminar do comportamento das variáveis e para a posterior aplicação dos procedimentos multivariados.

### 3.5.3 Análise bivariada

#### 3.5.3.1 Matriz de correlação

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

Após a devida transformação de dados para as variáveis que não se apresentaram ajustadas à distribuição normal, por profundidade e por local de amostragem, realizou-se a correlação linear de *Pearson* dos parâmetros químicos e físicos com os teores de cobalto, cromo, cobre, níquel, chumbo, ferro, manganês, molibdênio e zinco, sendo utilizado o teste “t” 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.

### 3.5.4 Análise multivariada

De acordo com a proposta para o estabelecimento de valores de referência de qualidade estabelecida no II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos (CETESB, 2001), foi elaborado um banco de dados de qualidade de solos específico a partir de amostras coletadas apenas na profundidade de 0 a 20 cm para toda a região considerada na pesquisa. Além disso, para dar um caráter de maior abrangência ao banco de dados proposto, também foram elaborados valores de referência para o solo como um todo, considerando as amostras coletadas também em subsuperfície, conforme metodologia aplicada por CETESB (2001), considerando como pressupostos os resultados obtidos por Fadigas et al. (2002), que consideraram mais adequado a idéia 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.

#### 3.5.4.1 Regressão linear múltipla

Após o levantamento das concentrações dos metais nas diversas amostras, foram realizados os estudos estatísticos de análise multivariada correlacionando as concentrações naturais de metais e as principais propriedades dos solos, tendo como objetivo a formulação de equações, derivadas pelo método de regressão linear, onde, o teor de cada metal pudesse ser estimado a partir de valores encontrados para as propriedades físicas e químicas dos solos. As equações foram avaliadas pelo menor resíduo ponderado entre as observações reais e as estimadas (menor soma de quadrados dos resíduos), pelo exame do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e pelos coeficientes de correlação parcial. O coeficiente de correlação indica o grau de aproximação do modelo às médias e à sua capacidade para estimá-las (ALVAREZ; ALVAREZ, 2003). Os coeficientes de correlação parciais medem a relação entre a variável dependente e uma única variável independente, mantendo-se constante as outras variáveis independentes, enquanto que o resíduo ponderado é o erro na previsão dos dados da amostra (HAIR et al., 2005).

Os resultados da análise de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: homogeneidade da variância, distribuição normal dos resíduos, ausência de autocorrelação serial nos resíduos, ausência de multicolinearidade e inexistência de valores atípicos (SOARES, 2004; CORRAR et al., 2007). A existência e eliminação de multicolinearidade foram baseadas na presença de correlação parcial entre as variáveis independentes, refinadas pelo método de seleção de variáveis *stepwise* (CORRAR et al., 2007), observando-se ainda o critério sugerido por Ortiz (2003), em que, quando duas variáveis independentes apresentaram coeficiente de correlação “r” maior do que 0,80, opta-se pela eliminação de uma delas no modelo de regressão linear múltipla.

Com o objetivo de testar as equações obtidas, foram analisadas dez amostras que não participaram da geração das equações, originadas dos quatro locais de amostragem, e os resultados foram comparados com os valores estimados.



### 3.5.4.2 Técnicas multivariadas combinadas

Nas áreas selecionadas, os resultados obtidos (médias das repetições) foram submetidos à análise de agrupamento (AC), utilizando as variáveis selecionadas pela análise de componentes principais (ACP) e pela correlação de *Pearson* e de *Spearman*. As variáveis selecionadas pelas técnicas acima citadas foram novamente analisadas pela análise discriminante. 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.

### 3.5.4.3 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. Segundo Sena (2000), esta análise deve ser sempre padronizada para assegurar que todas as variáveis contribuam igualmente para o modelo, independente da escala.

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  $\geq 1$ , 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 (que deve ser superior a 75%) na seleção das componentes.

Os autovalores são as variâncias das componentes principais, enquanto que os autovetores dão os coeficientes das variáveis padronizadas usadas para calcular as componentes principais (MANLY, 2008). 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 a verificação de qual(is) variável(is) estavam respondendo pela discriminação dos solos em grupos distintos (SOARES, 2004).

#### 3.5.4.4 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. Esta estratégia de agrupamento foi a que se mostrou mais compatível com os resultados obtidos na análise de componentes principais. 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.

A equação discriminante, depois de formulada, é aplicada sobre os dados da própria amostra da análise e verifica-se para cada indivíduo, qual o valor da variável dependente “Z” (escore discriminante). Com todos os escores apurados, calcula-se a média de cada grupo, que servirá de base para o cálculo do ponto de corte ou escore crítico e, finalmente, o valor médio entre as médias de cada grupo, que servirá para discriminar a qual grupo pertence um novo elemento (HAIR et al., 2005).

Para avaliar as funções discriminantes obtidas, foi aplicado o teste de *Lachembruch*, 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) e o teste “*Press’s Q*” (HAIR et al., 2005), que testa o poder discriminatório da matriz de classificação.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CONCENTRAÇÃO DOS METAIS EM SOLOS DE TABULEIROS COSTEIROS

#### 4.1.1 Verificação de *outliers*

Os valores *outliers* foram calculados a partir do critério sugerido por Libardi et al. (1996). Verificou-se que alguns dados apontados como *outliers* pertenciam a uma mesma área. Desta forma, apesar de serem elevados no contexto geral, não foram considerados como atípicos, porém uma característica local do tipo de solo e, assim, mantidos na análise.

Em superfície (Tabela 2), verificou-se que os cátions básicos, cálcio e potássio, foram os elementos que apresentaram a maior quantidade de valores atípicos. O parâmetro CTC<sub>EFETIVA</sub> também apresentou valor anômalo, provavelmente pela influência do cálcio. Por outro lado, dentre os atributos relacionados com a acidez do solo, apenas a acidez potencial (H + Al) apresentou *outliers*; os demais atributos não apresentaram valores discrepantes.

Em subsuperfície (Tabela 3), o comportamento das variáveis quanto à presença de *outliers* foi diferente em relação à camada superficial. O potássio apresentou menor quantidade de valores anômalos, enquanto que carbono e a acidez potencial apresentaram maior quantidade. Por sua vez, os atributos químicos magnésio, pH, alumínio trocável, soma de bases e as frações granulométricas silte e argila não apresentaram valores anômalos nas duas profundidades estudadas.

Quanto ao comportamento dos metais pesados (Tabelas 4 e 5), de uma maneira geral, por se tratar de um estudo de análise de solos a partir de um mesmo material de origem, sob condições climáticas praticamente homogêneas, não houve uma grande incidência de valores *outliers*, merecendo menção apenas o chumbo e o níquel em superfície e o alumínio em subsuperfície.

De uma forma geral, a quantidade de *outliers* pode ser considerada pequena, demonstrando, desta forma, o rigor do procedimento de amostragem e da marcha analítica.

A retirada dos valores *outliers* encontrados serviu para eliminar possíveis erros analíticos ou de amostragem, redesenhar as distribuições de frequência dos parâmetros (SOARES, 2004).

Tabela 2. Análise da dispersão dos dados para as variáveis físicas e químicas das amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Ca	Mg	K	C	Al	pH	SB	CTC <sub>EFET.</sub>	H + Al	Silte	Argila
Valor mínimo	0,18	0,16	0,01	5,62	0,00	4,30	0,72	1,38	0,91	62,3	54,4
1º Quartil	0,57	0,56	0,07	8,56	0,15	4,70	1,29	2,04	4,38	86,3	88,0
Valor mediano	1,07	0,75	0,10	9,98	0,47	4,80	1,98	2,49	5,58	100,3	116,8
3º Quartil	1,74	0,94	0,13	11,83	0,75	5,30	2,79	3,09	6,70	112,8	147,2
Valor máximo	4,59	1,86	0,26	18,80	1,79	6,30	5,95	6,00	13,97	189,1	220,8
Dispersão interquartil	1,17	0,38	0,06	3,27	0,60	0,60	1,50	1,05	2,32	26,5	59,2
Outliers inferiores	-	-	-	< 30,0	-	< 3,68	-	< 0,25	< 0,43	< 39,8	-
Outliers superiores	> 3,73	> 1,59	>0,22	> 173,9	> 1,77	> 6,32	>5,34	> 4,88	>10,64	> 157,9	> 247,8
Pontos outliers	3	-	3	-	-	-	-	1	1	-	-

Tabela 3. Análise da dispersão dos dados para as variáveis físicas e químicas das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Ca	Mg	K	C	Al	pH	SB	CTC <sub>EFET.</sub>	H + Al	Silte	Argila
Valor mínimo	0,02	0,04	0,01	0,33	0,20	3,90	0,20	0,52	2,67	51,80	112,00
1º Quartil	0,14	0,33	0,01	3,34	0,82	4,70	0,66	1,77	4,17	97,40	339,20
Valor mediano	0,25	0,52	0,02	3,87	1,11	4,80	0,94	2,14	4,80	119,50	387,20
3º Quartil	0,49	0,72	0,06	4,53	1,32	5,00	1,32	2,44	5,47	140,60	454,40
Valor máximo	1,67	1,56	0,20	11,02	1,71	5,40	2,71	3,91	9,92	183,30	564,80
Dispersão interquartil	0,35	0,39	0,05	1,19	0,50	0,30	0,66	0,67	1,30	43,20	115,20
Outliers inferiores	-	-	-	< 13,0	-	< 4,19	-	< 0,63	< 1,89	< 24,0	< 143,3
Outliers superiores	>1,01	> 1,38	>0,15	> 65,8	> 2,17	> 5,51	> 2,44	> 3,58	> 7,79	> 210,4	> 650,2
Pontos outliers	-	-	2	3	-	-	-	-	2	-	-

Unidades utilizadas: Ca, Mg, K, Al, SB, CTC<sub>EFET.</sub>, H+Al – cmolc dm<sup>-3</sup>; C, silte e argila – g kg<sup>-1</sup>.

Tabela 4. Análise da dispersão dos dados para metais pesados das amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Zn	Co	Cr	Cu	Mo	Pb	Mn	Fe	Ni	Al <sub>PT</sub>	Ti
Valor mínimo	12,90	3,71	12,82	2,56	0,05	6,82	87,45	5,10	2,97	18,63	1.635,50
1º Quartil	24,80	7,03	24,81	6,07	1,02	10,70	151,22	11,66	7,95	44,43	3.470,71
Valor mediano	27,40	8,81	28,60	8,13	1,74	11,69	176,19	13,66	11,21	51,91	4.256,71
3º Quartil	30,88	10,62	36,82	10,03	2,44	13,47	200,58	17,63	14,10	69,41	4.991,90
Valor máximo	58,68	15,79	72,17	19,35	4,64	36,86	290,43	38,04	28,29	153,26	6.980,71
Dispersão interquartil	6,08	3,59	12,01	3,96	1,43	2,77	48,36	5,97	6,15	24,97	1.521,19
Outliers inferiores	< 14,18	< 0,92	< 4,99	-	-	< 5,93	< 68,80	< 1,84	-	< 1,98	< 843,78
Outliers superiores	> 41,46	> 16,72	> 57,00	> 17,37	> 4,82	> 18,21	> 283,66	> 27,22	> 25,86	> 111,86	> 7.600,42
Pontos outliers	1	-	-	1	1	3	-	-	2	-	-

Tabela 5. Análise da dispersão dos dados para metais pesados das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Zn	Co	Cr	Cu	Mo	Pb	Mn	Fe	Ni	Al <sub>PT</sub>	Ti
Valor mínimo	13,46	2,89	28,27	1,05	0,65	4,39	48,60	3,94	4,48	40,99	1.353,03
1º Quartil	27,69	6,84	46,21	4,09	1,62	9,92	119,97	23,80	10,27	95,62	3.230,98
Valor mediano	32,57	7,92	52,09	6,34	2,28	11,58	140,37	26,60	15,30	107,60	3.713,06
3º Quartil	37,32	8,91	57,19	8,02	3,54	13,49	162,37	29,95	22,78	116,82	4.479,98
Valor máximo	50,70	12,23	90,47	17,00	5,79	23,05	208,12	40,26	38,81	206,91	6.767,06
Dispersão interquartil	9,63	2,07	10,98	3,93	1,92	3,57	42,40	6,15	12,51	21,20	1.249,00
Outliers inferiores	< 11,31	< 3,32	< 27,54	-	-	< 3,85	< 47,89	< 12,73	-	< 59,58	< 1.107,68
Outliers superiores	> 53,69	> 12,43	> 75,86	> 14,70	> 6,80	> 19,56	> 234,45	> 40,77	-	> 152,86	> 6.603,28
Pontos outliers	-	-	-	1	-	1	-	-	-	2	-

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Mn, Ni e Ti – mg kg<sup>-1</sup>. Fe e Al<sub>PT</sub> – g kg<sup>-1</sup>.

## 4.1.2 Análise exploratória dos dados - distribuição de frequências

### 4.1.2.1 *Box-plots*, histogramas, reta de Henry, parâmetros de localização e testes de significância

As Figuras 23 a 44 (Apêndice C) mostram os *box-plots*, histogramas de frequência e as retas de probabilidades de *Henry* (Normal Q – Q *Plot*) das variáveis analisadas. Nos *box-plots* pode-se identificar o quartil inferior, a mediana e também o quartil superior, de maneira a coligar o local onde estão dispostos os valores maiores ou menores de cada variável. Para Kitanidis (1997), o *Box-Plot* é um meio de julgar se os dados estão distribuídos simetricamente, checando se a mediana está centralmente localizada e as linhas perpendiculares apresentam aproximadamente o mesmo comprimento.

#### 4.1.2.1.1 Camada superficial

A análise do diagrama *box-plot* mostra que apenas a distribuição do H+Al (Figura 28, Apêndice C) obedece a uma distribuição simétrica normal, já que as linhas verticais que ligam os pontos mais altos e os mais baixos até a linha central, pela qual corresponde a mediana, apresentaram tamanhos similares. Quanto à dispersão interquartilica, destaca-se o carbono (Tabela 2) em superfície e o H+Al (Tabela 3) em subsuperfície, dentre os atributos químicos; em relação aos atributos físicos, a distância entre os quartis é maior na argila nas duas profundidades amostradas; evidencia-se, assim, a maior dispersão dos teores destes parâmetros em relação aos demais avaliados.

As Figuras 23 a 33 (Apêndice C) mostram os histogramas dos atributos analisados em superfície. Tais figuras revelam como os dados estão distribuídos em torno das medidas de tendência central. O comportamento da CTC<sub>EFETIVA</sub> (Figura 29, Apêndice C), que não apresentou distribuição ajustada à normal, com assimetria positiva, concorda com os resultados obtidos por Soares (2004), representando, desta forma, uma tendência para solos mais intemperizados.

Os resultados verificados na análise do *Box-Plot* e do histograma para os atributos concordam com o comportamento apresentado pela reta de Henry, evidenciando a significativa dispersão dos dados em relação à reta normal teórica.

Os coeficientes de assimetria e curtose (Tabela 6) são apresentados para comparação com a distribuição normal. A rigor, de acordo com estes coeficientes, em superfície, apenas as variáveis alumínio e argila teriam distribuição ajustada à normal. Isso pode ser visto principalmente pelos altos coeficientes de assimetria apresentado pelos demais elementos, indicando uma distribuição de freqüências com curva assimétrica à direita. Assim, de forma similar à geração dos *outliers*, o cálcio pode ter sido um fator determinante no comportamento dos dois atributos indiretos (SB e CTC<sub>EFETIVA</sub>), que apresentaram valores de assimetria superiores à unidade.

Ainda em superfície, a argila apresentou curva de distribuição de freqüência com topo achatado, denominada platicúrtica, enquanto que o alumínio e o pH apresentaram uma distribuição mesocúrtica. Os demais atributos químicos obtiveram valores positivos para a curtose, sendo que neste caso a denominação é leptocúrtica.

Pelo teste não-paramétrico de *Kolmogorov-Smirnov* corrigido por *Lilliefors*, na camada superficial (Tabela 6), apenas as variáveis alumínio trocável e a acidez potencial apresentaram distribuição normal a um nível de 5% de erro ( ), ainda que o elemento magnésio apresentasse um valor para a diferença máxima ( $D_{máx}$ ) muito próximo ao valor crítico. Manzione (2002) encontrou forte assimetria positiva para o pH, também rejeitando a hipótese de normalidade para esta variável.

Na Tabela 8 são apresentadas as estatísticas para os metais pesados em superfície. A maioria deles apresentou medianas inferiores às médias, sugerindo assimetria positiva das distribuições; fato confirmado pelos histogramas.

Do exame dos histogramas conclui-se que a distribuição de freqüência das concentrações de cromo, chumbo, ferro e alumínio<sub>PT</sub> (Figuras 36, 39, 41 e 43, Apêndice C), das 141 amostras de solo, podem ser aceitas como Log-normais em superfície, enquanto os demais metais ajustaram-se como normais.

Quanto às medidas de forma, os valores de assimetria e curtose apresentados pela maioria dos metais (cromo, cobre, chumbo, ferro, níquel e alumínio) apontaram para uma forte assimetria positiva, com o chumbo apresentando acentuada tendência leptocúrtica.

A análise dos diagramas *box-plot* revela que alguns metais apresentam características comuns de distribuição em superfície e em subsuperfície. O zinco e o titânio (Figuras 34 e 44, Apêndice C) obedecem a uma distribuição simétrica nas duas profundidades estudadas. Por outro lado, o cromo, o cobre, o chumbo, o níquel e o alumínio<sub>PT</sub> (Figuras 36, 37, 39, 42 e 43, Apêndice C) apresentam uma distribuição fortemente assimétrica positiva, confirmando, desta forma, este tipo de distribuição como aquela mais comum para metais pesados em solos.

O teste *Kolmogorov-Smirnov* corrigido por *Lilliefors*, avalia o ajuste dos dados à distribuição normal. Baseado neste teste, após a exclusão dos valores *outliers*, grande parte dos metais não apresentou distribuição ajustada à normal, indicando seguir a distribuição de frequência lognormal (devido aos valores mais altos para a assimetria, com maior frequência de valores abaixo da média); de acordo com este teste, os metais zinco, cobalto, molibdênio, manganês, níquel e titânio se ajustaram ao modelo normal de distribuição.

#### 4.1.2.1.2 Camada subsuperficial

Em subsuperfície (Figuras 23 a 33, Apêndice C), a análise conjunta do *box-plot* (cuja maioria dos atributos analisados apresenta uma maior dispersão dos dados dos valores acima do quartil superior) e dos histogramas (cuja maioria das variáveis apresentam uma maior concentração dos dados nos primeiros intervalos categorizados) denota a assimetria positiva da soma de bases, H+Al, potássio e cálcio, destacando-se a forte assimetria revelada pelo carbono. A pesquisa ainda revela a incomum assimetria negativa apresentada pela CTC<sub>EFETIVA</sub>, pH, argila e pelo alumínio, ressaltando-se que a CTC<sub>EFETIVA</sub> apresenta normalidade em sua distribuição de dados, conforme pode-se verificar pela simetria em sua representação através do *box-plot* e o valor revelado pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov*. O afastamento dos dados nas extremidades da reta de probabilidade de *Henry* evidencia a assimetria verificada pelos demais gráficos citados.

Em subsuperfície, o comportamento observado das variáveis em relação às medidas de forma é um pouco diferente daquele observado em superfície, acrescentando-se outros atributos no grupo de exceção: obedecendo rigorosamente ao critério adotado por Andriotti (2003), cinco variáveis apresentaram assimetria e curtose ajustadas ao modelo normal (Tabela 7), sendo que a maioria apresentou

assimetria positiva, ou seja, maior frequência em valores mais baixos. Nestas situações, a média não é uma medida adequada de tendência central, devido à influência dos valores extremos. A mediana é o valor mais representativo para este grupo de amostras. Souza (1992), trabalhando com latossolos, encontrou grande variabilidade para o potássio, com seus valores no solo tendendo para uma distribuição lognormal.

Quanto à curtose, apenas as variáveis alumínio e silte apresentaram curvas de forma platicúrtica, destacando-se, porém, o carbono e a soma H + Al por apresentarem curvas fortemente leptocúrticas, seguidos pelo potássio e pelo cálcio.

No horizonte subsuperficial, de acordo com o teste de *Kolmogorov-Smirnov*, corrigido por *Lilliefors*, apenas as variáveis magnésio, CTC<sub>EFETIVA</sub> e silte apresentaram distribuição de frequências ajustada ao modelo normal.

Quanto aos metais pesados, em subsuperfície, de maneira similar à superfície, as distribuições de frequências dos elementos analisados apresentaram pequena predominância de modelos ajustados à Normal em relação à Log-Normal (Tabela 9).

Em subsuperfície, o cromo, que repete o comportamento apresentado em superfície, apresentou valores de assimetria que caracteriza a distribuição de frequência como lognormal; além disso, o coeficiente de curtose desse metal, juntamente com o do cobre e do alumínio<sub>PT</sub>, foi superior ao limite de ajuste ao modelo normal (ANDRIOTTI, 2003), identificando-se, desta maneira, com a forma leptocúrtica. O exame visual dos histogramas e da reta de Henry (Figuras 34 a 44, Apêndice C) também demonstram que o cromo e o alumínio<sub>PT</sub> ajustaram-se a uma distribuição log-normal. Os demais elementos, à exceção do molibdênio e do níquel, evidenciaram distribuição do tipo normal. Por essa razão, quando foram aplicados métodos paramétricos, os elementos que não apresentaram distribuição ajustada à normal, tiveram os seus dados transformados.

O ferro não se ajustou nem ao modelo normal nem ao lognormal, concordando com resultados obtidos por Goulart Júnior (1987); juntamente com o manganês, revelou um comportamento não muito comum: apresentaram assimetria positiva em superfície, porém assimetria negativa em subsuperfície. Para Guerra (1988), esta é uma característica comum para os elementos que apresentam maiores concentrações no solo. O alumínio<sub>PT</sub> também apresentou um padrão de

distribuição parecido com estes dois elementos, porém com assimetria positiva em subsuperfície.



Tabela 6. Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos de amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Ca	Mg	K	C	Al	pH	SB	CTC <sub>ef</sub>	H + Al	Silte	Argila
Média	1,32	0,78	0,10	10,47	0,49	5,00	2,26	2,76	5,60	103,41	120,21
Mediana	1,07	0,75	0,10	9,98	0,47	4,80	1,98	2,49	5,58	100,30	116,80
C.V. (%)	74,93	40,85	42,35	25,18	73,53	8,74	55,59	36,43	32,71	21,98	32,23
Desvio-padrão	0,99	0,32	0,04	2,63	0,36	0,43	1,26	1,00	1,83	22,73	30,74
Assimetria	1,29	0,95	0,95	0,88	0,50	0,84	1,18	1,44	0,63	1,34	0,43
Curtose	1,14	1,07	1,09	0,67	0,08	0,07	0,79	1,69	2,23	2,73	-0,61
<b>K-S: d*</b>	0,124	0,099	0,122	0,114	0,0948	0,209	0,111	0,154	0,033	0,106	0,085
P – valor	0,000	0,002	0,000	0,000	0,095	0,000	0,000	0,000	0,200*	0,001	0,014
Distribuição de freqüências	LN	LN	LN	LN	N	LN	LN	LN	N	LN	

Tabela 7. Estatística descritiva dos atributos químicos e físicos das amostras coletadas na profundidade de 0,8 - 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Ca	Mg	K	C	Al	pH	SB	CTC <sub>ef</sub>	H + Al	Silte	Argila
Média	0,38	0,53	0,04	4,17	1,04	4,82	1,05	2,09	5,00	120,02	289,44
Mediana	0,26	0,52	0,02	3,87	1,11	4,80	0,94	2,13	4,80	119,50	387,20
C.V. (%)	91,00	50,19	101,94	36,84	33,17	5,81	52,23	24,40	24,41	23,71	22,75
Desvio-padrão	0,35	0,26	0,04	1,53	0,34	0,28	0,55	0,51	1,22	28,46	88,61
Assimetria	1,65	0,50	1,70	1,80	- 0,30	- 0,68	0,98	-0,51	1,37	0,04	-0,64
Curtose	2,14	0,47	2,45	4,78	- 0,64	0,75	0,61	2,50	3,26	- 0,70	0,55
<b>K-S: d*</b>	0,202	0,069	0,244	0,166	0,086	0,151	0,103	0,057	0,124	0,060	0,085
P – valor	0,000	0,200	0,000	0,000	0,013	0,000	0,001	0,200*	0,000	0,200*	0,014
Distribuição de freqüências	LN	N	LN	LN			LN	N	LN	N	

d\* significativo a 5% pelo teste de Kolmogorov – Smirnov, com correção de significância de Lilliefors.

**Unidades utilizadas:** Ca, Mg, K, Al, SB, CTC<sub>ef</sub>, H+Al – cmolc dm<sup>-3</sup>; C, silte e argila – g kg<sup>-1</sup>.

Tabela 8. Estatística descritiva dos metais pesados de amostras coletadas na profundidade de 0,0 – 0,2m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Zn	Co	Cr	Cu	Mo	Pb	Mn	Fe	Ni	Al <sub>PT</sub>	Ti
Média	28,14	8,92	32,08	8,44	1,84	13,36	177,64	15,78	11,72	59,77	4.252,97
Mediana	27,40	8,81	28,60	8,13	1,74	11,69	176,19	13,66	11,21	51,91	4.256,71
C.V. (%)	19,06	29,49	34,66	40,69	53,49	37,50	20,15	46,30	42,22	41,00	26,24
Desvio-padrão	5,36	2,63	11,12	3,43	0,98	5,01	35,81	7,31	4,95	24,50	1.116,12
Assimetria	0,16	0,34	1,32	0,84	0,53	2,14	0,25	1,19	0,89	1,63	0,05
Curtose	0,86	- 0,14	1,63	0,86	0,12	5,14	0,08	0,77	0,88	2,87	- 0,33
<b>K-S: d*</b>	0,062	0,050	0,162	0,076	0,092	0,234	0,046	0,210	0,075	0,170	0,032
p - valor	0,200*	0,200*	0,000	0,043	0,968	0,000	0,200*	0,000	0,052	0,000	0,200*
Distribuição de freqüências	N	N	LN	LN	N	LN	N	LN	N	LN	N

Tabela 9. Estatística descritiva dos metais pesados de amostras coletadas na profundidade de 0,8 – 1,0m, em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras

Variáveis	Zn	Co	Cr	Cu	Mo	Pb	Mn	Fe	Ni	Al <sub>PT</sub>	Ti
Média	32,13	7,94	52,63	6,28	2,66	11,68	140,45	25,71	16,94	108,28	3.813,08
Mediana	32,57	7,92	52,09	6,34	2,28	11,59	140,37	26,60	15,29	107,60	3.713,06
C.V. (%)	22,30	19,93	27,59	44,92	48,96	25,60	21,21	31,16	47,40	22,47	24,63
Desvio-padrão	7,16	1,58	11,36	2,82	1,30	2,99	29,78	8,01	8,03	26,67	941,10
Assimetria	- 0,19	0,17	0,78	0,78	0,69	0,41	-0,01	-0,89	0,55	0,98	0,21
Curtose	- 0,15	0,58	1,75	1,68	- 0,30	1,01	-0,31	0,76	-0,43	2,79	0,08
<b>K-S: d*</b>	0,041	0,069	0,120	0,053	0,1241	0,052	0,055	0,155	0,084	0,107	0,071
p - valor	0,200*	0,097*	0,000	0,200*	0,0066	0,200*	0,200*	0,000	0,016	0,000	0,076*
Distribuição de freqüências	N	N	LN	N	LN	N	N		LN	LN	N

d\* significativo a 5% pelo teste de Kolmogorov – Smirnov, com correção de significância de Lilliefors;  
**Unidades utilizadas:** Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Fe, Mn, Ni, Al e Ti – mg kg<sup>-1</sup>; Fe e Al – g kg<sup>-1</sup>

#### 4.1.2.2 Comparação das variáveis nas profundidades avaliadas

A fim de comparar os dados das duas profundidades amostradas e verificar a existência ou não de diferenças estatisticamente significativas entre as profundidades, utilizou-se o teste não paramétrico *Kruskal - Wallis*. Este teste avalia se dois conjuntos de dados representam a mesma população, por meio da comparação de suas médias, calculando um grau de significância denominado valor “p”. Desta forma, existe diferença estatisticamente significativa, sempre que o valor “p” for igual ou inferior a 0,05.

Os valores do teste *Kruskal-Wallis* (Tabela 10) revelaram que houve diferença estatisticamente significativa entre todos os conjuntos de dados para todos os atributos do solo. Apesar do exposto, a variável que apresentou maior semelhança entre os grupos de dados foi o pH, seguido pela acidez potencial. Estes resultados discordam daqueles obtidos por CETESB (2001), que não encontrou diferença significativa para pH, silte e argila, porém concordando quanto à CTC e o carbono. Quanto aos metais pesados (Tabela 11), os resultados revelaram também que, exceto o chumbo, todos os elementos diferem estatisticamente entre as duas profundidades estudadas.

Tabela 10. Resultados do teste *Kruskal - Wallis* identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os atributos físicos e químicos do solo

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

N = Número de amostras

Tabela 11. Resultados do teste *Kruskal - Wallis* identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os metais pesados

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

N = Número de amostras

Para ratificar os resultados obtidos, utilizou-se ainda o teste paramétrico “t” de *Student*. Os resultados desta análise estão apresentados para os atributos do solo na Tabela 12 e para os metais pesados na Tabela 13. Verificou-se que todos os

atributos e metais apresentaram diferença estatisticamente significativa entre os conjuntos de dados da superfície com os de subsuperfície, ratificando, desta forma, os resultados revelados pelo teste não paramétrico, exceto quanto ao elemento chumbo.

Tabela 12. Resultados do teste t identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os atributos físicos e químicos do solo

<b>ATRIBUTOS DO SOLO</b>											
	<b>pH</b>	<b>SB</b>	<b>Argila</b>	<b>C</b>	<b>Silte</b>	<b>H+Al</b>	<b>CTCef</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>
Valor p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
gl	238*	192*	192*	222*	267*	253*	201*	280	177*	270*	275

gl - Graus de Liberdade; \* Valores corrigidos por apresentar variâncias heterogêneas.

Tabela 13. Resultados do teste t identificando as variáveis que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as profundidades amostradas para os metais pesados

<b>METAIS</b>											
	<b>Zn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>Pb</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>
Valor p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
gl	242,99*	229,79*	279	230,94*	105,74*	233,37*	269,05*	279	223,76*	278	272,23*

gl - Graus de Liberdade; \* Valores corrigidos por apresentar variâncias heterogêneas.

## 4.2 ANÁLISE QUÍMICA

### 4.2.1 Fertilidade e acidez

#### 4.2.1.1 Camada superficial

As propriedades mais comumente avaliadas referem-se àquelas para caracterização da fertilidade dos solos. Nesta pesquisa, os valores do complexo sortivo são baixos, típicos de solos muito intemperizados, sendo maiores na superfície em relação à subsuperfície, relacionados, desta forma, com os maiores teores da matéria orgânica. De uma forma geral, os baixos teores de matéria orgânica associadas aos baixos valores para a soma de bases,  $CTC_{EFETIVA}$  e saturação por bases, aliado ainda aos baixos teores de fósforo, refletem um baixo

suprimento de nutrientes, concordando com dados apresentados por Rezende (2000).

A camada de 0,0 - 0,2m apresentou acidez do solo classificada como média (TOMÉ JR., 1997). De acordo com o valor médio de pH apresentado (5,00), esperava-se a ocorrência de Al trocável em níveis tóxicos, embora o valor médio encontrado ( $0,48 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) possa ser considerado como baixo (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997), concordando com uma saturação por alumínio em torno de 20%, o que provavelmente está relacionado à complexação deste elemento pela matéria orgânica (KÄMPF; CURTI, 2003; NUNES, 2005), o que reduz sobremaneira sua atividade em solução (GUILHERME et al., 2000), sem apresentar portanto os efeitos mais drásticos da toxidez por alumínio (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1989). Na verdade, sendo o  $\text{Al}^{+3}$  um íon tóxico para as plantas, de uma maneira geral o ideal é que seus teores no solo sejam nulos, até mesmo porque ele afeta as partes mais novas das raízes, as quais constituem os principais sítios de absorção do cálcio, que é o nutriente mais importante para o crescimento das raízes (GUILHERME et al., 2000). De forma localizada, Santo Antônio de Jesus, que apresentou a menor mediana para o pH juntamente com Cruz das Almas (Tabela 49, no Apêndice A), revelou as maiores concentrações de alumínio trocável, com uma média em torno de  $0,75 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ .

A acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$ ) das amostras analisadas apresentou valores variando entre 0,91 a  $13,97 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostras da Estação de Conceição do Almeida). A quase totalidade das amostras tiveram a classificação da acidez entre média (entre 2,51 a  $5,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e alta ( $> 5,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), de acordo com os critérios de fertilidade dos solos adotados em Minas Gerais (RIBEIRO et al., 1999).

O pH do solo, medido em água, variou de 4,30 (acidez muito elevada) a 6,30 (acidez fraca) (RIBEIRO et al., 1999). Em que pese o valor máximo representar uma condição de pH pouco comum das condições encontradas nos solos dos Tabuleiros Costeiros, apenas dois valores foram considerados atípicos, superiores a 6,20. Estes valores revelaram uma faixa de pH que garantiu larga amplitude quanto à reação do solo, gerando assim grande expectativa quanto à variabilidade deste atributo no estudo do comportamento dos metais pesados.

O teor médio de carbono orgânico encontrado ( $10,47 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Tabela 6) pode ser classificado como baixo (RIBEIRO et al., 1999), sendo que, aproximadamente, 50% das amostras (Tabela 14) apresentaram teores inseridos nesta faixa de

variação (inferior a  $10\text{g kg}^{-1}$ ). A presença de ácidos orgânicos promove a dissolução e movimento de ferro, alumínio e manganês através do perfil, abaixo da superfície do solo (BOHN et al., 1985), e a solubilização de outros metais pesados (MOURA et al., 2006), disponibilizando-os para a absorção pelas plantas, fenômeno este característico de regiões tropicais. Em solo com alto teor de carbono pode ocorrer maior complexação de metais, pois existe maior possibilidade de existência de substâncias orgânicas capazes de formar complexos (TOMÉ JR, 1997), destacando-se ainda a maior complexação do alumínio por compostos orgânicos (ávidos por cátions polivalentes) e o aumento do potencial de oxidação biológica dos ânions orgânicos (FRANCHINI et al., 1999).

A influência do carbono orgânico pode ser percebida pela análise conjunta dos atributos: mesmo apresentando o menor teor em alumínio trocável, a Estação de Rio Seco apresentou o maior valor médio para a acidez potencial ( $H + Al$ ) devido à influência direta do maior teor em matéria orgânica (Tabela 49, no Apêndice C), que, desta forma, apresenta maior quantidade de prótons ligados covalentemente ao oxigênio nos principais grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos e enólicos).

A  $CTC_{EFETIVA}$  é aquela realmente funcional, ou seja, participando efetivamente do processo de troca iônica, constituída assim pelos cátions efetivamente trocáveis. Para Guilherme et al. (2002), qualquer que seja o valor do pH do solo, as cargas negativas ocupadas pelo  $H^+$  (ligado covalentemente à matriz coloidal) não estão disponíveis para retenção de outro cátion por troca. O valor da  $CTC_{EFETIVA}$  em superfície apresentou-se no limite entre baixo e médio (TOMÉ JR., 1997), refletindo o bloqueamento de cargas proporcionado pela média acidez.

Como na definição de  $CTC_{EFETIVA}$  aparece um cátion de caráter ácido – alumínio – que, além de não ser essencial, é tóxico às plantas, e, três cátions de caráter básico – cálcio, magnésio e potássio – que são essenciais às plantas, é necessário considerá-los de forma distinta, o que é feito observando a saturação por bases. Neste estudo, o teor médio encontrado para a saturação por bases, em torno de 33%, foi classificado como baixo (RAIJ et al., 1996).

A fração da  $CTC_{EFETIVA}$  ocupada pelo potássio, em torno de 3,6%, está abaixo da condição ideal para o suprimento desta base (GUILHERME et al., 2000). Para Defelipo & Ribeiro (1997), em relação ao valor de potássio, a média amostral dos solos estudados apresentou baixo teor do elemento ( $<45\text{ mg dm}^{-3}$ ), concordando com resultados encontrados por Soares (2004) em Latossolos Amarelos. Além

disso, o fato do quartil superior (Tabela 2) estar muito próximo ao limite entre baixo e médio teor (EMBRAPA, 1980; DEFELIPO; RIBEIRO, 1997) é um forte indício da necessidade de aplicação de potássio nas áreas de uso agrícola no ambiente estudado.

Os teores de cálcio e magnésio são estreitamente relacionados com o nível de acidez do solo. Os valores encontrados para cálcio e magnésio estão de acordo com a acidez média verificada nesses solos. Considerando que, para Raij et al. (1996), o  $\text{Ca}^{+2}$  só é deficiente em condições de teores muito baixos, provavelmente inferiores aos de  $\text{Mg}^{+2}$ , nesse solo o  $\text{Ca}^{+2}$  não deve apresentar problemas de deficiência, apesar de estar abaixo da faixa mais adequada para o desenvolvimento das culturas (entre 2 a 3  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ) (RAIJ, 1981). Vale considerar ainda que sua participação na  $\text{CTC}_{\text{EFETIVA}}$  (47,8%) está abaixo da condição ideal proposta por Guilherme et al. (2000).

O teor médio de cálcio foi considerado baixo ( $< 1,5 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ). Apenas algumas amostras apresentaram valores médios (1,6–4,0  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ). Com relação ao magnésio, as amostras apresentaram, em sua maioria, valores classificados como médios (0,6–1,0  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ) (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997), revelando ainda que o primeiro quartil (Tabela 6) já apresenta um valor superior ao teor de magnésio considerado por Raij (1981) como suficiente para a maioria das culturas, em torno de 0,4  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , sendo possível, assim, supor que em grande parte da área em estudo não deverá haver deficiência deste cátion. Neste aspecto, vale destacar os expressivos valores apresentados por estes elementos na Estação de Rio Seco: o cálcio apresentou média de 2,34  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  (nível médio) e o magnésio um valor médio de 1,13  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  (nível alto), em contraste com os demais locais amostrados. No entanto, foi o local com o menor teor médio em potássio. Como se trata de um local com um bom índice pluviométrico anual, é possível que o efeito de concentração de carga (McBRIDE, 1994), relacionado à diluição da solução, tenha sido determinante na manutenção dos cátions trocáveis de maior carga ocupando a maioria dos sítios de adsorção dos minerais de argila, proporcionando assim uma maior lixiviação do cátion monovalente, por ficar mais livre em solução, devido à menor força de adsorção nos sítios de troca do solo, conseqüência de sua menor valência e maior constante de associação com ânions orgânicos (FRANCHINI et al., 1999). Em função dos valores apresentados, a Estação de Rio Seco foi o único local



que apresentou a relação  $\left(\frac{Ca+Mg}{K}\right)$  classificada como alta (>30) (PAVAN; MIYAZAWA, 1996). Vale ainda considerar que, mesmo apresentando o menor teor de alumínio trocável dentre todos os locais amostrados, os expressivos valores da soma (Ca+Mg) proporcionaram a maior média da CTC<sub>EFETIVA</sub> da pesquisa.

Para Fassbender (1986), o conteúdo em magnésio na solução do solo é geralmente intermediário entre o de cálcio e potássio, variando em solos setentrionais entre 0,15 a 2,3 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Estes valores foram constatados ao analisar as amostras desta pesquisa.

O estado do cálcio no solo quanto à presença de outras bases se julga em função de suas relações. Segundo Pavan & Miyazawa (1996), para as culturas perenes como fruteiras e cafeeiro, uma proporção Ca/Mg entre 3,0-6,0 é considerada adequada. Valores mais baixos sinalizam uma predominância de magnésio. Nesta pesquisa a relação média apresentou valores em torno de 1,55, atingindo um valor máximo na Estação de Rio Seco (2,07), determinando assim uma significativa participação do magnésio no ambiente estudado.

Portanto, mesmo considerando que os solos geralmente contêm menos magnésio que cálcio (BRADY, 1979), uma vez que o magnésio não é adsorvido tão fortemente pela argila e pela matéria orgânica, sendo, assim, mais suscetível à lixiviação (MOURA et al., 2006), pode-se observar na Tabela 49 (Apêndice A), que as concentrações de cálcio e magnésio se equivalem e, em casos excepcionais, a de magnésio até supera a de cálcio.

Em suma, os valores das concentrações de cálcio, de magnésio e de seus parâmetros associados, CTC<sub>EFETIVA</sub> e SB em superfície foram mais elevados nas amostras da Estação Experimental de Rio Seco em comparação aos solos das demais estações.

Quanto às classes texturais (Tabela 14), cerca de 98% das amostras possuem teores inferiores a 200 g kg<sup>-1</sup> de argila. Em relação à areia, a faixa acima de 600 g kg<sup>-1</sup> concentrou todas as amostras analisadas. De uma maneira geral, as amostras apresentaram baixo teor de silte, cujo valor médio, 103 g kg<sup>-1</sup>, é característico da maioria dos solos brasileiros. Considerando ainda os teores médios dos constituintes, o agrupamento textural predominante em superfície varia entre textura média a textura arenosa (EMBRAPA, 2006).



#### 4.2.1.2 Camada subsuperficial

De acordo com as Tabelas 7 e 15 e com a Tabela 51 (no Apêndice A) nota-se um empobrecimento do solo na camada de 0,8 – 1,0m, ou seja, os níveis dos cátions básicos diminuem, como se observa nos valores de soma de bases e  $CTC_{EFETIVA}$ . Da mesma forma, o teor de carbono sofre forte redução em relação à camada superficial que, desta forma, passa a apresentar a maioria das amostras com teores classificados como muito baixo (RIBEIRO et al., 1999). Há de se destacar o teor de carbono em Rio Seco, que constitui cerca do dobro em relação aos outros locais amostrados.

O pH em subsuperfície é ligeiramente menor que em superfície, acompanhando a mesma tendência da acidez potencial. Desta forma, é provável que o decréscimo em carbono tenha sido compensado pelo aumento no teor de alumínio trocável para manter estes atributos com valores estáveis. Esta mesma análise poderá ser feita em relação à participação dos cátions na  $CTC_{EFETIVA}$ , onde a forte redução na soma de cátions básicos é compensada também pelos maiores valores do alumínio. Neste aspecto, verifica-se uma menor variação em profundidade para o magnésio trocável que, desta forma, mostra maior homogeneidade ao longo do perfil.

A Estação de Conceição do Almeida se destaca pelo maior valor médio apresentado para a  $CTC_{EFETIVA}$ , reflexo das maiores concentrações dos cátions básicos (cálcio, magnésio e potássio) e também do alumínio trocável, enquanto que a Estação de Rio Seco, apesar de ter apresentado a menor concentração de alumínio trocável, revelou a maior acidez potencial devido ao destacado teor em carbono apresentado em relação aos demais locais (Tabela 51, Apêndice A).

O cálcio e o magnésio trocáveis apresentaram valores variando de  $0,02 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na amostra (B89<sub>ALM</sub>) a  $1,67 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na amostra (B27<sub>ALM</sub>) em Conceição do Almeida e  $0,04 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na amostra (B5<sub>RS</sub>) em Rio Seco a  $1,56 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  na amostra (B4<sub>SAJ</sub>) em Santo Antônio de Jesus, respectivamente. Ainda quanto ao comportamento destes dois cátions, há uma inversão no quantitativo em relação ao horizonte superficial. Em subsuperfície, os valores médios do magnésio são sempre superiores aos do cálcio, em todos os locais avaliados, apresentando, desta forma uma relação Mg/Ca que varia desde 1,2 em Conceição do Almeida a 2,6 em Cruz das Almas.

Quando se faz a interpretação de resultados da análise química de um dado solo, um dos pontos mais importantes é avaliar o teor de alumínio trocável. O teor encontrado, acima de  $1,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , é considerado elevado (BOHN et al. 1985), e prejudicial ao crescimento da maioria das espécies vegetais. Além disso, o potencial fitotóxico do alumínio, expresso pela saturação por alumínio acima de 50%, sugere um grande aumento na atividade iônica deste elemento, proporcionando, desta forma, que o crescimento das raízes seja praticamente paralisado (GUILHERME et al., 2000), a depender da espécie vegetal, fenômeno este comum nos horizontes coesos dos Tabuleiros Costeiros.

Tabela 14. Distribuição das amostras por classes de concentração de areia, silte, argila e carbono<sup>†</sup> na camada superficial

Concentração	Areia	Silte	Argila	Concentração	C <sub>org</sub>
g kg <sup>-1</sup>	% de casos			g kg <sup>-1</sup>	% casos
0 100	-	48,2	36,2	0 5	-
100 200	-	100,0	97,9	5 10	50,4
200 400	-		100,0	10 20	100,0
400 600	-			20 30	
600 800	63,8			30 40	
800 1000	100,0			40 50	

Tabela 15. Distribuição das amostras por classes de concentração de areia, silte, argila e carbono<sup>†</sup> na camada subsuperficial

Concentração	Areia	Silte	Argila	Concentração	C <sub>org</sub>
g kg <sup>-1</sup>	% de casos			g kg <sup>-1</sup>	% casos
0 100	-	28,4	-	0 5	84,2
100 200	-	100,0	3,5	5 10	97,1
200 400	17,0		54,6	10 20	98,5
400 600	89,3		100,0	20 30	100,0
600 800	100,0			30 40	
800 1000				40 50	

<sup>†</sup> Percentagem acumulada por faixa de concentração.

## 4.2.2 Metais pesados

### 4.2.2.1 Taxa de recuperação dos metais analisados

Os resultados para a taxa de recuperação dos metais obtidos com a metodologia adaptada de McGrath & Cunliffe (1985) foram bastante satisfatórios (Tabela 16), estando inseridos nos intervalos considerados normais pelo NIST para a amostra SRM 2709, validando, desta forma, o procedimento analítico adotado nesta pesquisa.

Enquanto que o cobalto e o cromo apresentaram os melhores resultados, o chumbo apresentou a menor taxa de recuperação, provavelmente devido ao fato de este elemento estar associado à estrutura cristalina de silicatos (DAVIES, 1995),

concordando assim com resultados obtidos por Fadigas et al. (2002). Porém, de acordo com Ure (1995), ainda que as misturas ácidas de HCl e HNO<sub>3</sub> não consigam dissolver completamente os silicatos ou a sílica, são vigorosas na extração de metais que não se apresentem ocluídos em estruturas silicáticas.

Para o cádmio, o certificado fornecido (NIST, 1999) apresenta um intervalo de valores que expressa apenas um limite máximo, impossibilitando, dessa forma, o cálculo percentual de recuperação para este metal. De qualquer forma, o erro associado a este elemento foi bem superior aos demais analisados (em torno de 60%), diminuindo assim a precisão de suas medidas pela marcha analítica adotada.

Tabela 16. Comparação entre a concentração obtida pelo método de extração com água régia em bloco digestor (McGrath; Cunliffe, 1985) modificado por Fadigas et al. (2002) e as médias dos teores de metais pesados em amostra NIST

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

<sup>1</sup>Concentração obtida com água régia em bloco digestor.

<sup>2</sup>Médias fornecidas pelo NIST (1999), EUA.

<sup>3</sup>Faixa de recuperação aceitável segundo critérios estabelecidos QA/QC - 70 a 120 %  
ANR Analytical Laboratory QA/QC Program

#### 4.2.2.2 Concentrações naturais

Para avaliar "backgrounds" regionais, isto é, valores básicos ou naturais, é necessário uma boa compilação de dados e um controle crítico que gerencie os resultados de forma abrangente, considerando as variabilidades do elemento ou substância em questão numa determinada matriz, sendo ilusória a idéia de "background" geoquímico global que teve importância nas primeiras avaliações geoquímicas, quando poucas medidas reais tinham sido feitas em diferentes partes do mundo (MARINS et al., 2004). Desta forma, o "background" geoquímico natural para a área investigada foi calculado a partir dos valores médios das concentrações dos elementos presentes na fração granulométrica fina (silte / argila) em subsuperfície.

Os resultados estatísticos dos metais pesados analisados são apresentados nas Tabelas 8 e 9, que apresentam de forma sumarizada as medidas de posição: valores de média, mediana, moda; medidas de dispersão em torno da média: desvio-padrão e coeficiente de variação; e como medidas de forma, os coeficientes de assimetria e curtose, além do teste de normalidade dos dados das variáveis analisadas.

As Tabelas 17 e 18 apresentam a distribuição das amostras por classes de concentração. Os dados estão apresentados de forma a permitir uma comparação direta dos resultados para cada metal, de acordo com a sua abundância natural.

As Tabela 19 e 20 apresentam as médias, os desvios-padrão e os intervalos de confiança das concentrações de Cádmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Níquel, Chumbo, Molibdênio, Ferro, Manganês, Zinco, titânio e alumínio em sedimentos de superfície e subsuperfície, respectivamente, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros, em cada local amostrado. Devido ao número de análises com valores abaixo do limite instrumental, as concentrações médias do cádmio não foram calculadas na maioria dos sítios de amostragem. Os valores relativos ao molibdênio na Estação Experimental de Conceição do Almeida também não foram apresentados pelo mesmo motivo.

#### 4.2.2.2.1 Camada superficial

O papel do material de origem na distribuição dos metais pesados nos solos é de fundamental importância. Neste estudo, também o material de origem (sedimentos oriundos da Formação Barreiras) foi um fator preponderante no condicionamento dos teores pseudo-totais dos metais nos solos.

As amostras analisadas foram agrupadas por faixas de concentração dos metais. Os valores obtidos concordam com os resultados apresentados por Fadigas et al. (2002). As concentrações (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) variaram da seguinte forma para as amostras analisadas: 87,4 a 290,4 de manganês; 2,5 a 19,4 de cobre; 12,9 a 58,7 de zinco; 0,05 a 4,6 de molibdênio; 3,7 a 15,8 de cobalto; 12,8 a 72,2 de cromo; 6,8 a 36,9 de chumbo; 3,0 a 28,3 de níquel; 1.635,5 a 6.980,7 de titânio. Para os macroelementos: 5,1 a 38,0 de ferro e 18,6 a 153,3 de alumínio (em  $\text{g kg}^{-1}$ ).

Na Tabela 17 são apresentados os valores referenciados na literatura como críticos, ou seja, teores acima dos quais os problemas de toxidez para as plantas podem ocorrer. De uma maneira geral, o valor amostral máximo das concentrações dos metais presentes nas Tabelas 50 (no Apêndice A) são inferiores aos níveis críticos apresentados, como também às concentrações fitotóxicas apresentadas por Malavolta (1994); porém, algumas amostras apresentaram-se na faixa de concentração fitotóxica para plantas sensíveis (CETESB, 2001), destacando-se o cobalto e o chumbo em Amélia Rodrigues e Conceição do Almeida; o cobre em Amélia Rodrigues e o níquel em todos os locais amostrados.

Os níveis de concentrações de todos os metais, exceto aqueles encontrados nas estruturas cristalinas de óxidos e minerais de argila, são, invariavelmente, baixos. O molibdênio foi o metal que apresentou os menores valores médios, tendo sido detectado de forma parcial (60%) em Conceição do Almeida. Dentre os elementos presentes na grande maioria das amostras, o cobre e o cobalto apresentaram as menores concentrações, oscilando entre 2 e 18 mg kg<sup>-1</sup>, excepcionalmente o cobre atingindo 19,4 mg kg<sup>-1</sup> em Conceição do Almeida. As concentrações de chumbo, zinco, níquel e cromo não ultrapassaram 60 mg kg<sup>-1</sup>, exceto o cromo em uma amostra de Santo Antônio de Jesus, que chegou a 72,2 mg kg<sup>-1</sup>. O manganês apresentou a maior faixa de variação, entre 87,4 e 290,4 mg kg<sup>-1</sup> e o Fe nunca excedeu 40g kg<sup>-1</sup>, destacando-se de forma significativa os valores elevados de Cruz das Almas em relação aos demais locais amostrados. O sumário estatístico completo desses dados encontra-se na Tabela 19.

Os resultados da geoquímica demonstraram que a concentração absoluta de titânio ocorreu no intervalo de 1.635,5 a 6.980,7 mg kg<sup>-1</sup>. As maiores concentrações ocorreram em Santo Antônio de Jesus (Intervalo = 4.784 ± 696 mg kg<sup>-1</sup>). Por sua vez, o níquel variou de valores menores que 2,9 a 28,3 mg kg<sup>-1</sup>, com uma média geral para todas as amostras de 11,72 mg kg<sup>-1</sup>. Estes valores concordam com os obtidos por Aubert & Pinta (1977). Quanto à distribuição espacial, este elemento apresentou suas maiores concentrações nas Estações de Santo Antônio de Jesus e Conceição do Almeida, confirmando sua maior afinidade geoquímica com o titânio.

O chumbo e o cobre apresentaram em torno do dobro de suas concentrações na Estação de Rio Seco, em relação aos demais locais amostrados. Este fato deve estar relacionado com o maior teor de carbono neste local. É bastante evidente a afinidade química destes elementos com a matriz orgânica (SPOSITO, 1989;

McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995; MEURER, 2006) por meio do mecanismo de coordenação por esfera interna (*inner sphere*) com o oxigênio dos grupos funcionais orgânicos funcionando como bases de Lewis, ligando-se covalentemente na esfera de coordenação destes metais. Além disso, deve-se destacar a forte possibilidade de influência de fatores antrópicos, que serão discutidos com mais detalhes nos índices geoquímicos.

Deficiências de cobre são comuns em solos com alto teor de matéria orgânica, ácidos/lixiviados, com textura arenosa ou calcáreos. Considerando que, para McBride (1994), solos com menos que 8 ppm de cobre total podem ser deficientes para as culturas, atenção especial deverá ser direcionada para os Latossolos Amarelos de Cruz das Almas, Conceição do Almeida e, principalmente, Santo Antônio de Jesus, que apresentaram valores abaixo deste nível crítico. Estes dados revelam a necessidade da análise deste micronutriente no ambiente simplificado dos Tabuleiros Costeiros, afim de se avaliar a influência deste elemento na produtividade das culturas.

Considerando, portanto, os valores limites apresentados pelo cobre e por outros metais-traço essenciais nos solos pesquisados, percebe-se a necessidade de se avaliar e monitorar as práticas de manejo do solo adotadas, sobretudo a calagem e a aplicação/incorporação de matéria orgânica, técnicas estas tão necessárias para melhorar o ambiente químico, físico, físico-químico e biológico para o cultivo das plantas e para a biodiversidade de uma maneira geral. Atenção especial deve ser dada ao realizar-se os procedimentos de correção de acidez, uma vez que, segundo McBride (1994), a adsorção específica dos metais-traço aumenta com o pH e, assim, tais cátions metálicos tornam-se gradativamente não trocáveis.

O zinco distribuiu-se de forma homogênea, apresentando pequenas variações entre as Estações, apresentando uma faixa de variação (12 a 59 mg kg<sup>-1</sup>) semelhante à obtida por Santana & Igue (1972) em solos cacauzeiros da Bahia (entre 8 a 82 ppm). De um modo geral, os valores encontrados apresentaram-se bem abaixo dos teores considerados fitotóxicos por Malavolta (1994), na faixa entre 70 a 400 ppm.

Os valores apresentados pelo cobalto ficaram bem próximos da faixa de variação média apresentada por Smith & Paterson (1995), em torno de 10 - 15 mg kg<sup>-1</sup>, apresentando o seu maior valor em Conceição do Almeida, acompanhando, assim, a tendência apresentada pelo manganês.

A ordem crescente dos teores dos metais em superfície é: Mo < Cu ~ Co < Ni ~ Pb < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al.

#### 4.2.2.2.2 Camada subsuperficial

Os valores obtidos (em mg kg<sup>-1</sup>) variaram da seguinte forma para as amostras analisadas: 48,6 a 208,1 de manganês; 1,0 a 17,0 de cobre; 13,5 a 50,7 de zinco; 0,6 a 5,8 de molibdênio; 2,9 a 12,2 de cobalto; 28,3 a 90,5 de cromo; 4,4 a 23,0 de chumbo; 4,5 a 38,8 de níquel; 1.353,0 a 6.767,1 de titânio. Para os macroelementos: 3,9 a 40,3 de ferro e 41,0 a 206,9 de alumínio (em g kg<sup>-1</sup>). Ressalta-se que, tanto para o cádmio em todos os locais quanto para o molibdênio em Conceição do Almeida, não se obteve valores para as amostras analisadas, pois o teor de tais elementos estava abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 20), apresentando dificuldades para ser determinado pela técnica utilizada, concordando assim com resultados obtidos por Ure (1995).

Com respeito à variação em profundidade, os elementos molibdênio, níquel, alumínio, cromo, ferro e zinco tenderam a se concentrar na camada inferior, enquanto que o manganês, o cobre e o titânio apresentaram suas maiores concentrações em superfície. Os elementos cobalto e chumbo não revelaram, para as amostras analisadas, nenhuma tendência.

Todas as amostras da camada superficial e da camada subsuperficial apresentaram teores de ferro na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80 g kg<sup>-1</sup> de solo, o que qualifica estes solos como hipoférricos (EMBRAPA, 2006), de acordo com a natureza sedimentar do material de origem, confirmando resultados obtidos por Fadigas et al. (2002). Ainda em relação a este elemento, as maiores concentrações foram verificadas em Cruz das Almas nas duas profundidades estudadas.

A distribuição espacial do cobre em subsuperfície apresentou-se bastante homogênea, com valores médios pouco superiores à 6 mg kg<sup>-1</sup>, devido estar mais protegido da influência dos fatores antrópicos, diferindo bastante do comportamento em superfície, quando apresentou um valor médio bastante destacado na Estação de Rio Seco, em relação aos demais locais.

O chumbo, que apresentou um comportamento bem similar ao cobre em superfície quanto às maiores concentrações na Estação de Rio Seco, apresentou



em subsuperfície, de forma distinta, seus maiores valores em Cruz das Almas e Conceição do Almeida, ratificando assim sua baixa mobilidade ao longo do perfil (Tabela 20 e Tabela 52 no Apêndice A).

O zinco e o manganês apresentaram as maiores concentrações em Cruz das Almas, apresentando comportamento similar ao ferro, enquanto que o cobalto e o molibdênio apresentaram pouca variação de suas concentrações entre os locais amostrados.

A ordem crescente dos teores dos metais em superfície é muito parecida com a obtida em superfície e com o resultado obtido por Reis (2004): Mo < Cu < Co < Pb < Ni < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al.

Tabela 17. Distribuição das amostras por classes de concentração de Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mo e Co na camada superficial

Fe		Al		Ti		Mn		Cr		Zn		Cu		Ni		Pb		Cd		Mo		Co	
Intervalo g kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos
4	-	-	-	1000	-	30	-	10	-	-	-	73,8	42,6	15,8	1	100,0	24,7	-	-	-	-	-	-
8	10,0	-	-	1500	-	60	-	20	5,0	4,3	100,0	92,2	87,0	2	-	54,3	-	-	-	-	-	-	-
12	28,6	-	-	2000	2,1	90	0,7	30	57,1	66,4	-	100,0	98,5	3	-	87,6	-	-	-	-	-	-	-
16	68,6	-	-	2500	6,4	120	4,3	40	82,1	97,8	-	-	100,0	4	-	96,2	2,1	-	-	-	-	-	-
20	79,3	0,7	-	3000	12,8	150	23,5	50	90,7	99,2	-	-	-	5	-	98,7	5,7	-	-	-	-	-	-
30	91,4	2,1	-	3500	26,4	180	55,6	60	95,7	100,0	-	-	-	6	-	100,0	14,3	-	-	-	-	-	-
50	100,0	42,8	-	4000	40,7	210	81,3	70	99,3	-	-	-	-	7	-	-	25,0	-	-	-	-	-	-
80	-	84,2	-	5000	75,7	240	96,3	80	100,0	-	-	-	-	10	-	-	68,6	-	-	-	-	-	-
120	-	94,9	-	6000	93,6	270	99,2	90	-	-	-	-	-	13	-	-	92,9	-	-	-	-	-	-
160	-	100,0	-	7000	100,0	300	100,0	100	-	-	-	-	-	16	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-
Nível Crítico*						1500 a 3000		75 a 100		70 a 400		60 a 125		100		100 a 400		3 a 8		2 a 10		25 a 50	

\*Nível crítico de metais pesados aceitos no solo (KABATA PENDIAS E PENDIAS, 2001), em mg kg<sup>-1</sup>.

Tabela 18. Distribuição das amostras por classes de concentração de Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mo e Co na camada subsuperficial

Fe		Al		Ti		Mn		Cr		Zn		Cu		Ni		Pb		Cd		Mo		Co	
Intervalo g kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos	Intervalo mg kg <sup>-1</sup>	% de casos
4	1,4	-	-	1000	-	30	-	10	-	-	-	93,7	21,7	26,2	1	100,0	5,0	-	-	-	-	-	-
8	4,9	-	-	1500	1,4	60	0,7	20	-	5,7	100,0	65,1	99,2	2	-	40,0	-	-	-	-	-	-	-
12	10,6	-	-	2000	2,1	90	2,1	30	2,8	39,0	-	94,6	100,0	3	-	63,3	0,7	-	-	-	-	-	-
16	12,7	-	-	2500	7,1	120	25,5	40	8,5	87,2	-	100,0	-	4	-	85,0	1,4	-	-	-	-	-	-
20	14,8	-	-	3000	16,3	150	61,0	50	44,0	99,3	-	-	-	5	-	95,0	-	-	-	-	-	-	-
30	75,8	-	-	3500	42,5	180	88,7	60	83,7	100,0	-	-	-	6	-	100,0	9,9	-	-	-	-	-	-
60	100,0	2,1	-	4000	60,2	210	100,0	70	92,9	-	-	-	-	7	-	-	28,3	-	-	-	-	-	-
100	-	34,0	-	5000	86,4	240	-	80	95,7	-	-	-	-	10	-	-	89,3	-	-	-	-	-	-
150	-	92,9	-	6000	99,2	270	-	90	99,2	-	-	-	-	13	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-
210	-	100,0	-	7000	100,0	300	-	100	100,0	-	-	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 19. Concentração de metais pesados na superfície de solos originados de sedimentos da Formação Barreiras

	Conceição do Almeida E.E. Fruticultura Tropical		Santo Antonio de Jesus E.E. Waldemar Cova		Amélia Rodrigues E.E. Rio Seco		Cruz das Almas G.R. - EBDA (Mata de Cazuzinha)	
	x ± s	IC	x ± s	IC	x ± s	IC	x ± s	IC
Fe	13,08 ± 2,13	12,61 – 13,55	20,65 ± 6,17	17,77 – 23,54	8,21 ± 2,66	6,96 – 9,45	29,46 ± 3,98	27,59 – 31,32
Cu	7,48 ± 2,40	6,95 – 8,01	7,81 ± 3,25	6,28 – 9,32	14,06 ± 2,98	12,66 – 15,46	7,39 ± 2,14	6,38 – 8,39
Zn	26,94 ± 4,31	25,98 – 27,89	28,73 ± 3,86	26,93 – 30,54	29,28 ± 8,59	25,26 – 33,30	31,28 ± 5,18	28,86 – 33,71
Mn	190,22 ± 34,96	182,49 – 197,95	163,64 ± 22,29	153,21 – 174,07	152,38 ± 36,01	135,53 – 169,23	166,02 ± 28,56	152,65 – 179,38
Pb	12,13 ± 3,92	11,26 – 12,99	11,49 ± 3,08	10,05 – 12,93	22,07 ± 3,88	20,25 – 23,88	11,52 ± 1,45	10,84 – 12,20
Co	10,15 ± 2,45	9,61 – 10,70	8,73 ± 1,27	8,14 – 9,33	6,75 ± 2,08	5,78 – 7,73	6,28 ± 0,97	5,83 – 6,74
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ti	4568,72 ± 1056,31	4335,15 – 4802,29	4784,20 ± 696,05	4458,44 – 5109,96	3128,81 ± 898,45	2708,32 – 3549,29	3567,13 ± 801,19	3192,16 – 3942,10
Mo	1,50 ± 0,81	1,22 – 1,78	1,96 ± 1,33	1,12 – 2,80	2,06 ± 0,99	1,59 – 2,54	2,29 ± 0,83	1,81 – 2,77
Ni	12,30 ± 4,98	11,20 – 13,41	12,09 ± 5,66	9,44 – 14,74	10,18 ± 4,61	8,02 – 12,34	10,57 ± 4,19	8,61 – 12,53
Cr	25,89 ± 4,92	24,81 – 26,98	53,58 ± 8,92	49,41 – 57,76	32,32 ± 5,07	29,95 – 34,69	35,40 ± 6,53	32,34 – 38,45
Al <sub>PT</sub>	46,89 ± 10,44	44,58 – 49,20	77,63 ± 19,79	68,37 – 86,90	53,75 ± 7,44	50,27 – 57,23	100,07 ± 26,97	87,45 – 112,69

Tabela 20. Concentração de metais pesados na subsuperfície de solos originados de sedimentos da Formação Barreiras

	Conceição do Almeida E.E. Fruticultura Tropical		Santo Antonio de Jesus E.E. Waldemar Cova		Amélia Rodrigues E.E. Rio Seco		Cruz das Almas G.R. - EBDA (Mata de Cazuzinha)	
	x ± s	IC	x ± s	IC	x ± s	IC	x ± s	IC
Fe	26,26 ± 2,77	25,65 – 26,87	28,99 ± 5,73	26,31 – 31,68	10,02 ± 4,78	7,79 – 12,26	35,88 ± 2,09	34,90 – 36,86
Cu	6,29 ± 2,66	5,67 – 6,91	6,04 ± 3,61	4,19 – 7,90	6,31 ± 3,26	4,69 – 7,93	6,40 ± 2,35	5,23 – 7,57
Zn	31,57 ± 5,12	30,44 – 32,70	30,27 ± 7,90	26,57 – 33,97	26,03 ± 6,46	23,01 – 29,05	42,34 ± 3,17	40,85 – 43,82
Mn	134,26 ± 27,90	128,09 – 140,43	135,98 ± 19,34	126,92 – 145,03	131,19 ± 29,18	117,54 – 144,85	179,22 ± 13,27	173,02 – 185,43
Pb	12,48 ± 2,76	11,87 – 13,09	9,55 ± 3,50	7,92 – 11,19	10,13 ± 3,02	8,72 – 11,54	12,13 ± 1,54	11,41 – 12,85
Co	8,26 ± 1,78	7,86 – 8,65	7,95 ± 0,84	7,56 – 8,34	7,28 ± 1,64	6,51 – 8,05	7,32 ± 0,73	6,98 – 7,67
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ti	3688,56 ± 929,41	3483,05 – 3894,07	4811,36 ± 759,89	4455,72 – 5166,99	3647,44 ± 976,69	3190,33 – 4104,54	3484,80 ± 316,59	3336,63 – 3632,97
Mo	nd	nd	3,97 ± 1,34	3,07 – 4,87	2,02 ± 0,74	1,41 – 2,64	2,70 ± 1,55	1,66 – 3,74
Ni	17,25 ± 8,07	15,37 – 19,13	21,51 ± 8,13	17,70 – 25,31	12,46 ± 6,35	9,20 – 15,73	15,03 ± 6,81	11,84 – 18,21
Cr	51,90 ± 7,26	50,29 – 53,50	68,72 ± 15,29	61,57 – 75,88	41,74 ± 8,94	37,56 – 45,93	50,47 ± 3,44	48,86 – 52,08
Al <sub>PT</sub>	110,55 ± 26,51	104,69 – 116,41	127,21 ± 29,45	113,43 – 141,00	87,77 ± 19,99	78,41 – 97,13	100,64 ± 10,28	95,70 – 105,58

x= média, s= desvio-padrão, IC= intervalo de confiança e nd= não determinada (valores inferiores ao limite analítico);

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Mn, Ni e Ti – mg kg<sup>-1</sup>; Al e Fe – g kg<sup>-1</sup>

### 4.2.3 Índice geoquímico ( $I_{GEO}$ )

Nesta pesquisa optou-se por utilizar a média dos resultados obtidos na área de controle (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003; LUIZ SILVA et al., 2006), considerando-se ser esta a mais adequada para a avaliação litológica da área em estudo.

Valores médios referentes ao *background* geoquímico foram calculados nos sedimentos na profundidade de 0,8 - 1,0m, a partir da qual as concentrações foram, em geral, mais homogêneas e contrastantes com os teores encontrados no topo.

De acordo com os valores obtidos para os índices de geoacumulação, os parâmetros são classificados em sete níveis relacionados ao grau de poluição, conforme Tabela 21, a partir das concentrações dos metais em cada profundidade.

Tabela 21. Classificação dos parâmetros pelo índice geoquímico, conforme o grau de poluição

Classificação	Classe do $I_{GEO}$
Extremamente poluído	6
Fortemente a extremamente poluído	5
Fortemente poluído	4
Moderadamente a fortemente poluído	3
Moderadamente poluído	2
Não poluído a moderadamente poluído	1
Praticamente não poluído	0

Fonte: MOREIRA & BOAVENTURA (2003)

As concentrações referentes à média do “background” geoquímico dos elementos e os valores médios referentes às faixas que compõem as classes do  $I_{GEO}$  são apresentados na Tabela 22. A partir destes índices, foi elaborada a Tabela 53 (no Apêndice B) contendo a classificação dos metais e das amostras.

Tabela 22. Índice geoquímico apresentando os padrões regionais propostos

Metais	Limite de detecção	Média de <i>Background</i> *	Classe do IGEO						
			0	1	2	3	4	5	6
<b>Cobalto</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,40	7,77	<11,7	11,7 -23,3	23,4- 46,6	46,7- 93,2	93,3- 186,5	186,6- 373,0	>373,0
<b>Molibdênio</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,50	2,35	<3,5	3,5- 7,1	7,2- 14,1	14,2 – 28,2	28,3- 56,4	56,5- 112,8	>112,8
<b>Manganês</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,40	137,10	<205,7	205,7- 11,3	411,4- 22,6	822,7- 1645,2	1645,3- 3290,4	3290,5- 6580,8	>6580,8
<b>Chumbo</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,50	11,29	<16,9	16,9- 33,9	34,0- 67,7	67,8- 135,5	135,6-271,0	271,1- 541,9	>541,9
<b>Cobre</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,50	5,61	<8,4	8,4- 16,8	16,9- 33,7	33,8- 67,3	67,4- 134,6	134,7- 269,3	>269,3
<b>Cromo</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,50	51,46	<77,2	77,2- 154,4	154,5-308,8	308,9-617,5	617,6- 1235,0	1235,1- 2470,1	>2470,1
<b>Níquel</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,40	15,06	<22,6	22,6- 45,2	45,3- 90,4	90,5- 180,7	180,8- 61,4	361,5- 722,9	>722,9
<b>Zinco</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,80	31,25	<46,9	46,9- 93,7	93,8 – 87,5	187,6-375,0	375,1-750,0	750,1- 1500,0	>1500,0

\* Média geométrica das concentrações dos metais na profundidade de 0,8 - 1,0 m.

Baseado na Tabela 22 que apresenta os padrões regionais sugeridos, os resultados da classificação das amostras quanto ao  $I_{GEO}$  (no apêndice B) mostraram que os sedimentos da região estudada não apresentaram nenhuma acumulação de metais de forma acentuada. A classificação  $I_{GEO}$  atribuída apresenta predomínio acentuado de valores no nível zero (Tabela 23), onde a intensidade de enriquecimento é classificada como praticamente não poluído. Porém, em Amélia Rodrigues e em Conceição do Almeida (Tabela 53, no Apêndice B) houve significativa quantidade de amostras com índice 1, principalmente para os metais chumbo e cobre (Amélia Rodrigues) e cobalto, manganês e cobre (Conceição do Almeida).

Tabela 23. Quantidade de amostras (em %) que apresentam os índices geoquímicos, nas faixas indicadas ( $I_{GEO}$  de 0 a 6), das amostras dos solos derivados dos sedimentos da Formação Barreiras

Elemento	Quantidade de Amostras (%)						
	$I_{GEO}=0$	$I_{GEO}=1$	$I_{GEO}=2$	$I_{GEO}=3$	$I_{GEO}=4$	$I_{GEO}=5$	$I_{GEO}=6$
Co	87,9	12,1					
Mo	91,4	8,6					
Mn	80,0	20,0					
Pb	83,5	15,8	0,7				
Cu	51,6	44,3	4,1				
Cr	100,0						
Ni	96,5	3,5					
Zn	98,6	1,4					

O chumbo apresentou um comportamento bastante diferenciado em relação aos locais de amostragem, apresentando uma acumulação significativa na Estação Experimental de Rio Seco, cujo  $I_{GEO}$  colocou-se predominantemente no grau 1, indicando um ambiente que pode estar moderadamente enriquecido. Estes valores devem estar relacionados com o fato de a Estação Experimental estar localizada próximo à BR 324, que possui grande tráfego de veículos. Para Moura et al. (2006), isto pode ser atribuído à queima de gasolina que continha uma substância anti-detonante, denominada chumbo-tetraetila. Os dados obtidos nesta pesquisa concordam com Davies (1995), quando afirma que a maioria das rodovias apresenta uma extensão de 15 metros, para cada lado, em que a concentração de chumbo

excede os níveis *background* locais. É interessante observar que, em subsuperfície, o metal apresentou, invariavelmente, concentrações que corresponderiam ao  $I_{GEO}$  zero, concordando, assim, com o fato de o chumbo ser um dos metais pesados que apresenta menor mobilidade no solo.

O comportamento apresentado pelo cobre é bastante similar ao do chumbo, apresentando suas maiores concentrações na Estação Experimental de Rio Seco, confirmando a significativa correlação entre estes dois elementos em superfície (Tabela 25), provavelmente em função do maior teor de carbono ( $80 \text{ g kg}^{-1}$ ) dentre todos os ambientes estudados. Além disso, considerando que a Estação de Rio Seco está localizada próximo a uma região que contempla vários pequenos/médios produtores de olerícolas que distribuem para a região de Feira de Santana e Salvador, é possível que a utilização de adubos, corretivos e, principalmente, agroquímicos (fungicidas e inseticidas) tenha tido influência nos valores apresentados por este elemento neste local de amostragem. Vale ressaltar que o cobre foi o único elemento que apresentou amostras com classe de  $I_{GEO}$  igual a “2” (moderadamente poluído), também na Estação de Rio Seco.

Ainda com relação ao cobre, é bastante relevante a quantidade de amostras com índice “1” em Conceição do Almeida, cuja causa principal pode também ser considerada em função do tratamento com corretivos e agroquímicos nos ensaios de pesquisa realizados na área experimental, tanto quanto nas culturas, principalmente citrícolas, localizadas nas propriedades rurais no entorno da Estação Experimental. Para McBride (1994), a baixa mobilidade do chumbo e do cobre, adsorvidos fortemente às matrizes coloidais, sugere que a concentração destes elementos seja virtualmente permanente em ambientes onde houve a utilização de pesticidas; assim, a remoção destes elementos por processos naturais em ambientes antropizados pode durar centenas de anos, mesmo em regiões com clima úmido, onde o processo de lixiviação seja mais ou menos contínuo.

De qualquer forma, o cobre parece ser, dentre os elementos pesquisados, aquele que merece maiores cuidados com relação a um programa de monitoramento ambiental.

O valor *background* apresentado pelo zinco é pouco superior ao nível crítico deste elemento em solos, proposto por Cox & Kamprath (1983). Este metal não apresentou nenhum indício de poluição, apresentando sempre nível zero de  $I_{GEO}$ , com apenas duas exceções (uma amostra em Santo Antônio de Jesus e outra em



Amélia Rodrigues). O níquel apresentou um comportamento muito similar neste aspecto, apresentando apenas uma amostra em Santo Antônio de Jesus e três em Conceição do Almeida com índice 1.

O cromo apresentou, invariavelmente, índice zero em todas as amostras analisadas, enquanto que o manganês apresentou um considerável número de amostras com  $I_{GEO} = 1$  em Conceição do Almeida.

Vale considerar que as concentrações “*background*” propostas por McGrath (1995) para o níquel ( $25 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e em especial para o cromo ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), são muito similares aos resultados encontrados nesta pesquisa.

De uma maneira geral, os resultados geoquímicos apresentados (*Background* e  $I_{GEO}$ ) deverão contribuir para a formação de uma base de dados para estudos futuros de monitoramento ambiental, podendo servir, assim, de referência para a caracterização química dos tabuleiros, dando suporte para a aplicação de políticas públicas.

#### 4.2.4 Padrão de distribuição dos metais pesados no perfil

A distribuição dos elementos tóxicos em perfis de solo é variável, graças às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nas diversas camadas (ALLEONI et al., 2005).

A Tabela 24 mostra, para cada elemento analisado, os valores de concentração mínimo e máximo e a mediana, das amostras na camada superficial e subsuperficial. A mediana foi escolhida para comparação ao invés da média, por ser uma estimativa não-paramétrica e, portanto, pouco sensível a valores espúrios e ao tamanho da amostragem.

Segundo Goulart Júnior (1987), os padrões de distribuição dos teores de metais se mostram muito erráticos. Entretanto, é possível constatar que, enquanto o manganês apresentou uma maior concentração em superfície, o Fe e o Al tem a tendência de se concentrarem em subsuperfície. Evidencia-se, portanto, a partir do exame da Tabela 24, um grande desnível entre as concentrações dos dois metais formadores dos principais óxidos presentes em regiões tropicais nas duas profundidades, chegando a apresentar mediana duas vezes maior na camada subsuperficial.

O resultado encontrado para o titânio difere da tendência apresentada por Alloway (1995). Provavelmente, a maior concentração deste elemento em superfície deve resultar do fenômeno de perda diferencial em função do processo de degradação de colóides inorgânicos em superfície e a conseqüente acumulação relativa deste elemento neste estrato edáfico, devido à sua grande resistência à alteração (MEURER, 2006).

O padrão de distribuição das frações granulométricas, ao longo do perfil, está plenamente de acordo com o padrão apresentado pelos metais, pois de longe a fração argila, em termos ponderados, entre as demais frações, é a mais adsorvente, e geralmente se constitui no principal sítio retentor de metais. Pode-se, desta forma, supor assim que uma maior proporção de argila presente nas amostras de solo em subsuperfície proporcionou os maiores níveis de concentração de cromo, níquel e zinco, enquanto que o maior teor de carbono em superfície apresentou-se como uma possível explicação para o maior teor de cobre nesta localização, uma vez que este elemento é fortemente fixado pela matéria orgânica, sendo considerado, segundo Adriano (1986), como um dos metais pesados menos móveis. Os dados obtidos concordam com Alloway (1995) quando considera que, diferente do comportamento apresentado pelo cobre e pelo chumbo, o zinco e o níquel tendem a mover-se ao longo do perfil, embora a extensão e a taxa de deslocamento dependa do tipo de solo e de seus fatores intrínsecos.

No caso do chumbo, não existe constância nos padrões de distribuição, ainda que já tenha sido discutido sua afinidade química com as frações da matéria orgânica, por meio de mecanismos de coordenação por esfera interna (SPOSITO, 1989), e o seu virtual poder de permanecer nas camadas superficiais do solo em virtude de sua baixa mobilidade ao longo do perfil, mesmo em regiões onde o processo natural de lixiviação apresenta-se de forma contínua (McBRIDE, 1994).

Quanto ao elemento cromo, as condições ambientais do solo favorecem a espécie iônica  $Cr^{+3}$ , a qual, segundo McBride (1994), é um cátion bastante imóvel que realiza quimissorção com óxidos e argilas, além de substituir o ferro em estruturas minerais. Este fato, aliado à sua baixa disponibilidade para as plantas, dificultando assim a ciclagem biológica, é uma provável explicação para a sua maior presença nos estratos edáficos de maior profundidade, apresentando, desta forma, uma razão mediana muito semelhante aos elementos ferro e alumínio<sub>PT</sub>.

O cobalto não apresentou uma tendência acentuada de localização em uma profundidade específica, apresentando pequeno predomínio em superfície. Isto pode ser explicado pelo fato de que, segundo Malavolta (1994), o cobalto se acumula em horizontes mais ricos em matéria orgânica, devido à uma possível fixação do elemento pelo húmus; por outro lado, como o cobalto é adsorvido pelos minerais de argila, a sua distribuição no perfil acompanha também a daquela. Além disso, de acordo com Kabata Pendias & Pendias (2001), os óxidos de ferro tem grande afinidade para adsorver cobalto; entretanto, sua associação com os óxidos de manganês é dominante, elementos estes que apresentam uma concentração distinta ao longo do perfil do solo. Portanto, toda esta complexidade antagônica dos fatores determina certa homogeneidade na dispersão espacial do elemento ao longo do perfil.

Para Goulart Júnior (1987), do ponto de vista ambiental, o padrão de dispersão na camada subsuperficial pode ser considerado um “background” regional, enquanto o padrão no horizonte superficial se comportaria como um “background” local, diretamente influenciado pelos fatores antrópicos. A partir desse pressuposto, verifica-se a existência de um ótimo contraste entre o *background* regional e o local, uma vez que há diferenças evidentes nas concentrações de alguns metais (cobre, cromo, zinco, níquel, molibdênio) nestes diferentes ambientes edáficos, servindo, portanto, como importante informação complementar na interpretação dos índices geoquímicos e nos valores de referência dos principais elementos-traço.

Tabela 24. Razão entre as medianas das concentrações de metais obtidas nas profundidades estudadas

Metal	Camada superficial			Camada subsuperficial			Razão I / II
	Mínimo	Máximo	Mediana ( I )	Mínimo	Máximo	Mediana ( II )	
Cu	2,56	19,35	8,18	1,05	17,00	6,34	1,29
Cr	12,82	72,17	28,60	28,27	90,47	52,09	0,55
Pb	6,82	36,86	11,69	4,39	23,05	11,58	1,01
Zn	12,90	58,68	27,46	13,46	50,70	32,57	0,84
Ni	2,97	28,29	10,80	4,48	38,81	15,30	0,71
Co	3,71	15,79	8,81	2,89	12,23	7,92	1,11
Fe	5,10	38,04	13,66	3,94	40,26	26,60	0,51
Mn	87,45	290,43	176,03	48,60	208,12	140,37	1,25
Mo	0,05	6,00	1,77	0,65	5,79	2,28	0,78
Ti	1.635,50	6.980,71	4.254,30	1.353,03	6.767,03	3.713,06	1,15
Al <sub>PT</sub>	18,63	153,26	51,91	40,99	206,91	107,60	0,48

**Unidades utilizadas:** Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Mn, Ni e Ti – mg kg<sup>-1</sup>; Al<sub>PT</sub> e Fe – g kg<sup>-1</sup>

## 4.3 ESTIMATIVA DAS CONCENTRAÇÕES NATURAIS

### 4.3.1 Correlação entre variáveis

Considerando que os testes estatísticos (*Kruskal-Wallis* e “t”) indicaram haver diferença estatística significativa entre as profundidades, em relação aos atributos químicos e concentrações dos metais, realizou-se uma análise distinta para cada profundidade, evitando, desta forma, uma interpretação equivocada dos resultados obtidos a partir do conjunto das amostras coletadas. Assim, a simplificação dos modelos quanto à profundidade de amostragem e quanto ao número de variáveis independentes participantes diminuiu, sobremaneira, o risco de erro.

#### 4.3.1.1 ..... Correlação linear simples

Os coeficientes da correlação linear de *Pearson* entre as variáveis por profundidade estão nas Tabelas 25 e 26 e os coeficientes de correlação por local amostrado estão nas Tabelas 54 a 61 (no Apêndice D). Tais coeficientes podem apresentar uma prévia de como será o comportamento das variáveis, uma vez que se trata de uma matriz de variância-covariância. Por se tratar de uma análise paramétrica, as variáveis que não apresentaram distribuição ajustada à normal tiveram seus valores transformados. A análise de correlação não permite fazer previsões, mas é útil para identificar as variáveis que podem funcionar como preditoras.

Para efeito comparativo, realizou-se também uma análise não-paramétrica de correlação por postos: a correlação ordinal de *Spearman* (Tabelas 62 e 63, no Apêndice D). Esta análise não exige a transformação de dados. Os resultados obtidos são bastante similares àqueles apresentados pela correlação de *Pearson*, ratificando, assim, as principais relações identificadas entre as variáveis em estudo.

#### 4.3.1.1.1 Camada superficial

Na Tabela 25 são apresentados os coeficientes de correlação de *Pearson* para os atributos considerados.

O coeficiente de correlação revelou-se alto entre o pH e a soma de bases (SB), evidenciando assim a presença do ânion hidroxila exercendo o papel de contra-íon dos principais cátions trocáveis (baixo potencial iônico); além disso, a soma de bases apresentou correlação positiva com os metais cobre e chumbo, devido à afinidade química destes elementos com a matriz orgânica.

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

Quanto às frações granulométricas, a correlação observada entre o silte e a argila revelou-se praticamente nula. O carbono apresentou correlação positiva com as partículas menores, de forma significativa com a argila, porém não significativo com o silte, demonstrando assim a esperada maior afinidade da fração granulométrica mais fina com a matéria orgânica.

Os dados obtidos por correlação de *Pearson* mostraram uma correlação positiva e significativa da argila com os metais formadores dos óxidos (ferro e alumínio), exceto para o manganês cujo valor foi negativo e o titânio, que, praticamente, não apresentou correlação linear com a matriz inorgânica. Por sua vez, o titânio correlacionou-se bem com o manganês e o cobalto, enquanto que o manganês correlacionou-se de forma significativa com zinco, cobalto e com o titânio, confirmando dados apresentados por Meurer (2006), porém não apresentando correlação significativa com o cobre e com o cromo.

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

Os resultados em relação ao zinco concordam com os obtidos por Matos et al (1995), quanto à sua correlação positiva e significativa com o ferro e com aqueles

apresentados por Alleoni et al., (2005), quanto ao manganês e outros elementos de transição (cobre e cromo). O zinco é preferivelmente adsorvido pelos óxidos de ferro (MEURER, 2006), por serem bases mais duras que os minerais de argila (BOHN et al., 1985). Em subsuperfície, o zinco repete o mesmo comportamento, revelando também correlação significativa com o titânio nas duas profundidades.

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

Ainda em superfície, o cobre, de forma similar ao chumbo, correlacionou-se positivamente com a matriz orgânica, confirmando estudos de Baker (1995), e de forma negativa com a fração argila. Este comportamento do cobre pode ser devido ao fato de ele apresentar elétrons desemparelhados em orbital “d” livre (SOARES, 2004), propiciando assim maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais carboxila e fenólico das substâncias húmicas (ARAÚJO et al., 2001; SHUMAN, 2005), formando complexos de superfície do tipo esfera interna (SHUMAN, 2005; ERNANI, 2008). Em subsuperfície, o cobre não apresentou correlação significativa com as matrizes coloidais, provavelmente pelo baixo teor de carbono orgânico apresentado nesta profundidade.

A correlação de *Pearson* para as amostras separadas por área (Tabelas 54 a 57, no apêndice D) mostrou em geral correlações muito parecidas com as obtidas para todo o conjunto das amostras. É notória a correlação do ferro com o alumínio<sub>PT</sub> em todos os locais amostrados, apresentando sempre valores positivos e significativos, com destaque para a estação experimental de Cruz das Almas ( $r = 0,94$ ), ratificando o comportamento geoquímico muito semelhante destes dois elementos no domínio hidrolítico.

Em síntese, as maiores correlações ocorreram, em ordem decrescente, entre os elementos: cobalto – titânio, alumínio<sub>PT</sub> – ferro, cobalto – manganês, titânio – manganês, alumínio<sub>PT</sub> – cromo.



#### 4.3.1.1.2 Camada subsuperficial

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

O comportamento relacional entre as matrizes sólidas apresentou-se diferente em relação à superfície: a argila e o silte apresentaram correlação negativa, porém não significativa, enquanto que o carbono apresentou correlação significativa com estas duas frações granulométricas, sendo positiva com o silte e negativa com a argila (Tabela 26).

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

Analisando a relação entre o pH e a soma de bases, obteve-se um coeficiente de correlação linear de 0,45, indicando uma associação positiva significativa entre estes atributos. Em relação à matriz coloidal do solo, obteve-se coeficientes de correlação estatisticamente significativos com o carbono e ausência de correlação linear com a argila, indicando maior associação positiva deste atributo (pH) com a matriz coloidal orgânica que com a matriz inorgânica.

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

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

A quantidade de níquel foi positivamente correlacionada ao nível de 5% apenas com o cromo e, novamente, com o titânio. Os dados mostram que não houve correlação significativa entre o níquel e a capacidade de troca catiônica efetiva e a matéria orgânica, conforme resultados obtidos por Rovers et al. (1983).

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

O cobalto apresentou em todos os locais uma correlação positiva e significativa com o manganês, apresentando sua expressão máxima em Rio Seco ( $r=0,97$ ) (Tabelas 58 a 61, no apêndice D). Para McBride (1994), esta associação do cobalto com o manganês é atribuída à substituição deste elemento nos sítios octaédrais dos óxidos de manganês no solo. O cromo também apresentou em todos os locais correlação positiva e significativa com o ferro, com destaque neste aspecto também para a estação de Rio Seco ( $r=0,91$ ).

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

Tabela 25. Correlação linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial

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

Tabela 26. Correlação linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial

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

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .

### 4.3.2 Proposição de valores orientadores

Os métodos estatísticos de análise de agrupamento (em modo “R”) e análise de componentes principais (ACP) foram aplicados, com prévia normalização dos dados, utilizando os softwares *Statistica 7.0* e *SPSS 13.0*, para interpretação dos dados experimentais gerados.

#### 4.3.2.1 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 relacionados aos diferentes tipos de fatores de origem (naturais e antropogênicos) para a acumulação de contaminantes inorgânicos. Os atributos pré-selecionados foram: ferro, alumínio<sub>PT</sub>, 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<sub>PT</sub> e, de certa forma, o manganês encontram-se presentes em altas e constantes concentrações e não são afetadas por atividades antropogênicas (SIMEONOV et al., 2003); o titânio foi selecionado pela sua importante correlação com os metais, além de geralmente ser usado como elemento índice na caracterização da homogeneidade do material em perfis de solo (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003; MEURER, 2006); a argila está diretamente relacionada à adsorção de metais e a CTC que, além de ser um bom indicador da capacidade de armazenamento de cátions no solo, está diretamente relacionada com a matéria orgânica, associada assim a importantes processos de complexação de metais pesados por mecanismos de esfera interna, principalmente em relação ao cobre e chumbo. Como a soma da porcentagem de areia, silte e argila no solo é igual a 100, existe uma combinação linear perfeita entre estas três variáveis e, assim, para que fosse possível obter uma matriz de covariância amostral positiva definida (MINGOTTI, 2005), foi necessário eliminar uma das três frações granulométricas da pesquisa. Desta forma, excluiu-se a variável areia, por apresentar menor quantidade

de sítios de ligação e, assim, proporcionar uma menor afinidade adsortiva com os metais.

#### 4.3.2.1.1 Superfície

Os dados padronizados das 141 amostras e 13 variáveis (atributos do solo e teores de metais pesados) foram submetidos à ACP extraíndo-se quatro componentes denominadas: Fração Argila (30,34%), Grupo do Mn (24,41%), Matriz orgânica (14,97%), e Fração Silte (9,15%).

A carga fatorial (coeficientes das variáveis em cada componente) indica a intensidade da relação entre a variável e a componente (FADIGAS et al., 2002). Quanto maior a carga fatorial de uma variável, melhor esta variável está sendo explicada pela componente em questão (STATSOFT, 2004).

Conforme Tabela 27, o modelo apresentado, com o espaço dimensional reduzido a quatro componentes (extraídos pelo critério *Kaiser*), responde por um valor em torno de 80% da capacidade de explicação da variação total da amostra; além disso, as comunalidades (parte da variância do escore do teste que é sustentada pelos fatores comuns), estão entre 0,640 e 0,893.

A matriz antiimagem indica o poder de explicação dos fatores em cada variável analisada. Na Tabela 64 (no Apêndice E), observa-se que 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.

A Tabela 66 (no apêndice E) apresenta os resultados obtidos utilizando os testes de adequação da medida da amostra – KMO – *Kaiser Meyer Olkin Measure of Sampling Adequacy* e o teste de esfericidade de *Bartlett* para a análise das variáveis por meio da matriz de correlações. Observou-se que o teste de adequação da amostra - KMO – foi maior que 0,5 e que o resultado da significância no teste de esfericidade de *Bartlett* foi 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.

#### 4.3.2.1.2 Perfil

Com o objetivo de que a presente pesquisa não ficasse restrita apenas à camada superficial do solo, de forma complementar procurou-se também incluir a camada subsuperficial de 0,8-1,0m. A inclusão de outra camada do solo está baseada na observação de Fadigas et al. (2002) que consideram que, independente do horizonte a que pertence as amostras de uma determinada área, os atributos químicos e a composição granulométrica do solo são fatores que se relacionam de forma significativa com o estoque de metais no solo, sem haver necessidade de vínculo com determinada posição no perfil do solo.

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 13 variáveis e 282 amostras de solo, onde os dados foram previamente padronizados, uma vez que existe uma grande variação em ordem de grandeza de seus valores dimensionais.

Dentre as 13 componentes geradas, conforme Tabela 28, o modelo apresentado com o espaço dimensional reduzido a quatro componentes (extraídos pelo critério *Kaiser*), responde por um total de 79% da capacidade de explicação da variação total do conjunto de amostras; além disso, as comunalidades, que representam o percentual de explicação que uma variável obteve pela análise de componentes principais, estão entre 0,600 e 0,888.

A Tabela 65 (no Apêndice E) apresenta a matriz antiimagem, que carrega em sua diagonal o valor MSA para cada uma das variáveis e nos demais campos a correlação parcial. O resultado apresentado é similar àquele apresentado em superfície, 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* é apresentado na Tabela 66 (no Apêndice E). O valor obtido (0,709) é bastante semelhante ao encontrado em superfície, indicando, assim, que os fatores encontrados conseguem descrever satisfatoriamente as variações dos dados originais. O teste de esfericidade de *Bartlett* também apresentou um valor de significância (*p – value*) igual a zero. Isto indica a significativa relação entre as variáveis envolvidas para a aplicação da Análise de Componentes Principais.

Repetindo os resultados apresentados em superfície, todos os índices obtidos para a análise por componentes principais também são considerados bastante satisfatórios.

#### 4.3.3 Descrição sumária dos grupos formados

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

A seguir, é apresentada descrição sucinta das principais componentes apresentadas nas Tabelas 27 e 28, confirmadas pelos grupos formados no dendrograma pela análise de cluster em modo R (*R-mode factor analysis*) (Figuras 19 e 20). A tabela de componentes principais permite verificar quais variáveis melhor explicam cada um dos grupos formados.

##### 1ª Grupo: **Fração Argila**

A CP<sub>1</sub>, que explica 30,35% e 36,75% da variância total dos dados em superfície e no perfil, respectivamente, é representada pelo alumínio<sub>PT</sub>, pelo ferro e pela argila.

Considerando que os óxidos de ferro e alumínio estão presentes naturalmente em todos os solos, pode-se inferir que esta componente principal está associada à contribuição natural de metais ao solo, destacando-se a participação do cromo que pode aparecer no estado de oclusão ou inclusão nas estruturas cristalinas dos minerais secundários e, em menor intensidade, a participação do zinco, ambos associados aos dois metais principais.

O fato de os metais pesados deste grupo (cromo e zinco) apresentarem comportamento similar aos elementos formadores dos óxidos (alumínio<sub>PT</sub>, ferro e manganês), indica a grande potencialidade do solo em reter metais pesados a partir do mecanismo de adsorção *inner-sphere*, característico dos óxidos de alumínio e ferro, presentes em grande quantidade nos solos tropicais.



### 2ª Grupo: **Grupo do Manganês**

A segunda componente principal explica 24,42% e 21,19% da variância total dos dados em superfície e no perfil, respectivamente. Os maiores pesos observados corresponderam aos metais manganês, cobalto e titânio, ratificando os dados de correlação obtidos entre estes elementos. Em geral, estes metais não apresentam origem antrópica, e sim na geoquímica das rochas (MOURA et al., 2006). Peso considerável também é observado na variável zinco. Para Soares (2004), o cobalto e o zinco podem ser fortemente retidos na superfície dos óxidos de manganês, por mecanismos de adsorção específica.

### 3ª Grupo: **Matriz Orgânica**

A terceira componente principal explica 14,97% e 12,68% da variação total dos dados em superfície e no perfil, respectivamente, destacando-se os pesos positivos nas variáveis carbono e CTC, e, associado à matriz de adsorção orgânica, destacam-se os altos pesos para os metais cobre e chumbo.

A presença dos atributos carbono e CTC sugere que o ranqueamento desta componente poderia servir como um indicador de qualidade relacionada à fertilidade do solo, no que se refere a seus atributos químicos.

Por outro lado, este grupo apresenta metais que, a depender de suas concentrações, podem estar associados à contaminação antrópica dos solos (MOURA et al. 2006). Desta forma, esta terceira componente também pode ser interpretada como associada à contribuição antrópica.

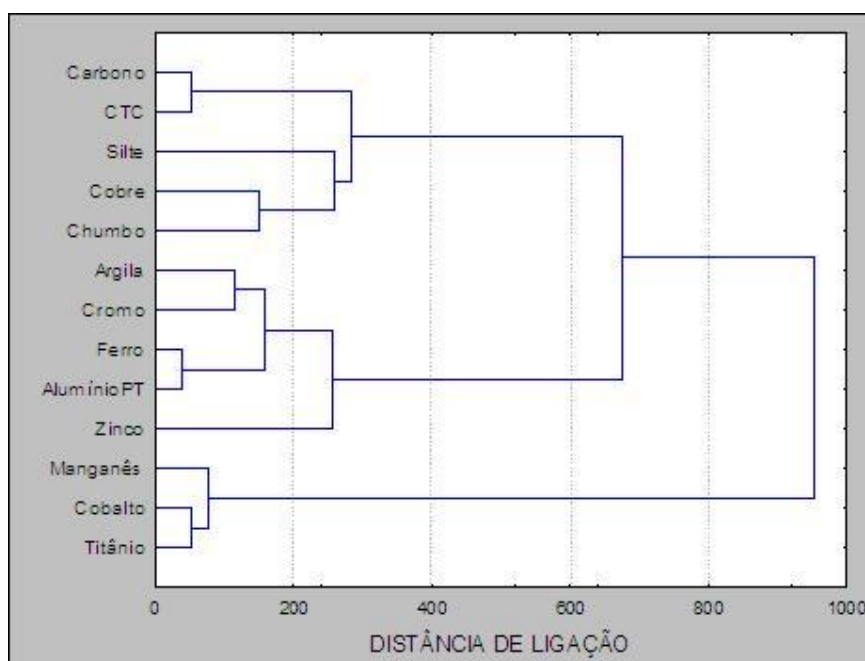
### 4ª Grupo: **Grupo do Silte**

A quarta componente principal explica 9,16% e 8,37% da variação total dos dados em superfície e no perfil, respectivamente, evidenciando a forte influência da fração granulométrica silte neste grupo e, com menor expressão, o metal cromo, principalmente na análise conjunta das duas profundidades, confirmando dados obtidos por Mosser (1980), quando evidencia a afinidade geoquímica do cromo com esta classe textural.

Tabela 27. Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente à camada superficial

Variáveis	COMPONENTES				
	Fração Argila	Grupo do Mn	Matriz orgânica	Fração Silte	Comunalidades
	Coeficientes fatoriais (autovetores)				
CTC	0,137	-0,435	0,788	-0,040	0,830
Carbono	0,279	-0,354	0,691	-0,147	0,702
Silte	0,030	-0,189	0,110	0,897	0,853
Argila	0,798	-0,197	-0,172	0,155	0,729
Ferro	0,914	-0,034	-0,165	-0,169	0,893
Manganês	-0,133	0,888	-0,053	-0,229	0,862
Titânio	0,066	0,839	-0,291	-0,019	0,782
Alumínio <sub>PT</sub>	0,894	-0,089	0,077	-0,045	0,816
Chumbo	-0,204	-0,055	0,797	0,104	0,691
Cobalto	-0,209	0,879	-0,243	-0,002	0,875
Zinco	0,536	0,591	0,348	0,029	0,758
Cobre	-0,182	0,051	0,715	0,306	0,640
Cromo	0,726	0,123	0,136	0,517	0,828
Autovalor	3,945	3,174	1,946	1,191	
% da variância total	30,349	24,416	14,971	9,159	
% acumulada	30,349	54,765	69,736	78,896	

Método de Rotação: *Varimax com Kaiser Normalization*



1.1.1

Figura 19. Dendrograma das variáveis determinados nas amostras de solo coletadas na camada superficial de solos dos Tabuleiros Costeiros.

Tabela 28. Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente ao perfil

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 <sub>PT</sub>	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*

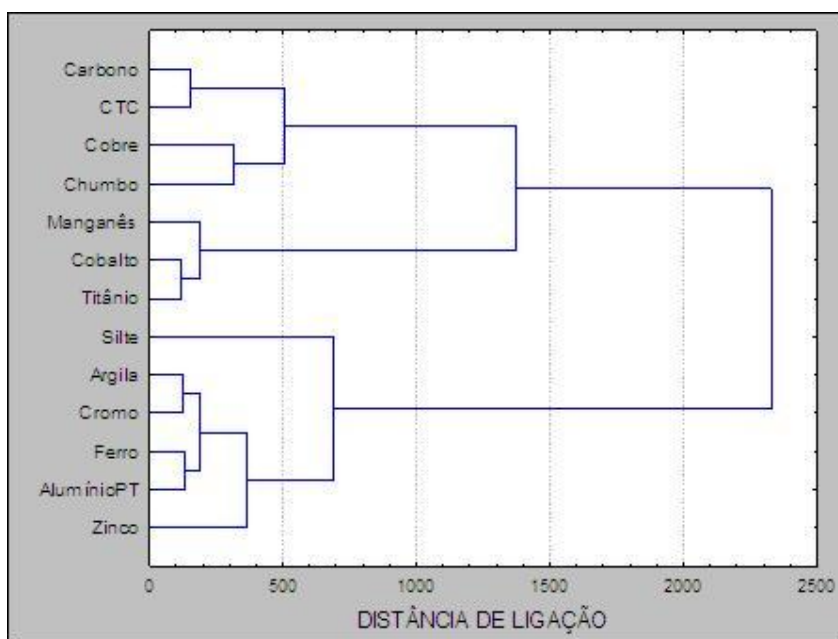


Figura 20. Dendrograma das variáveis determinadas nas amostras de solo coletadas no perfil de solos dos Tabuleiros Costeiros

#### 4.3.4 Regressão linear múltipla

Para selecionar as variáveis que melhor representassem o solo do ambiente em estudo para o procedimento de regressão linear e análise de agrupamento, realizou-se uma análise preliminar das inter-relações entre variáveis do tipo paramétrico (matriz de correlação linear de *Pearson*) e não-paramétrico (matriz de correlação ordinal de *Spearman*) ( $r$  a 0,05 de probabilidade) e os resultados da análise de componentes principais. Desta forma, procedeu-se à exclusão das variáveis independentes cujos coeficientes de correlação não apresentaram um nível de significância aceitável, de acordo com o modelo, além do processo de exclusão devido ao efeito de multicolinearidade. Os resultados dos testes de correlação são apresentados nas Tabelas 25 e 26 (*Pearson*) e Tabelas 62 e 63, no apêndice D (*Sperman*).

As equações de regressão linear múltipla (Tabelas 29 e 30) foram elaboradas utilizando-se os procedimentos disponíveis no programa *Statistica 7.0*, cujos ajustes foram efetivados por meio da estimação *stepwise*, a qual possibilita examinar a contribuição adicional de cada variável independente ao modelo, uma vez que cada variável é considerada para inclusão (em relação às demais) antes do desenvolvimento da equação.

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

As Tabelas 29 e 30 mostram as variáveis independentes que permaneceram nos modelos formulados, com os respectivos  $R^2$  ajustados, os quais representam o quanto, em porcentagem, a variação da concentração do metal é descrita pelas variáveis independentes. O cromo, o zinco e o cobalto em superfície e em subsuperfície além do chumbo em superfície foram os elementos que apresentaram um coeficiente de determinação mais robusto, ainda que outros metais também tenham apresentado coeficientes de determinação estatisticamente significativos, porém com um valor bem menos expressivo.

Os elementos manganês, ferro e titânio, que se encontram predominantemente na forma de óxidos, e o alumínio<sub>PT</sub> foram as variáveis que

melhor contribuíram nas equações preditivas, provavelmente pela grande área de superfície específica e pela afinidade química com os metais correlacionados, por meio da formação de ligações covalentes nos sítios da superfície dos óxidos e nos grupos funcionais de superfície (hidroxilas) nas argilas silicatadas (SPOSITO, 1989; ERNANI, 2008), explicados pelo modelo de coordenação de esfera interna. Destaca-se ainda a participação do silte e da CTC como variáveis preditoras, principalmente em superfície.

Observando-se os valores obtidos para a significância (0,000), sempre menores que o nível de erro “ ” (0,05) na análise de variância (Tabelas 67 e 68, no apêndice F), conclui-se que a variância dos dados estimados pela reta regressão é diferente da variância dos dados observados, isto é, ocorre ajuste significativo da reta; assim, rejeita-se a hipótese de que o  $R^2$  não seja significativo para as equações elaboradas, com uma probabilidade de erro estatístico muito próximo a zero. Os valores obtidos para o teste “t” para cada variável preditora em todos os modelos propostos (Tabelas 69 e 70, no apêndice F) também confirmam a forte influência sobre a variável dependente, ratificando que todos os modelos são significativos.

Para garantir a integridade dos testes de ajustamento e de significância dos modelos propostos para cada elemento, avaliou-se os pressupostos da técnica de regressão linear.

As Tabelas 69 e 70 (no apêndice F) apresentam a análise de multicolinearidade por meio das estatísticas *Tolerance* e *VIF (Variance Inflation Factor)* – que são medidas recíprocas. Os resultados apresentados não detectam problemas para os elementos avaliados, de acordo com a regra apresentada por Hair et al. (2005); assim, cada variável preditora explica diferentes parcelas da variação das variáveis analisadas (chumbo, cromo, cobalto e zinco).

A avaliação da distribuição normal dos resíduos foi feita pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov*, utilizando a distância euclidiana. Os valores apresentados nas Tabelas 71 e 72 (no apêndice F) são sempre superiores ao nível de significância ( ), confirmando, portanto, o pressuposto da normalidade da distribuição.

A independência dos erros foi avaliada pela autocorrelação serial, por meio do teste Durbin-Watson (DW). Conclui-se que os valores encontrados para a estatística DW encontraram-se dentro do âmbito de ausência de autocorrelação serial (CORRAR et al., 2007) para a maioria dos metais, porém, índices não conclusivos

para o cromo nas duas profundidades, atendendo assim, ao pressuposto da regressão.

Por fim, quanto à análise da homoscedasticidade dos resíduos, utilizou-se o teste de *Pesarán-Pesarán* (CORRAR et al., 2007), para avaliar se a variância dos resíduos mantém-se constante em todo espectro das variáveis independentes. De acordo com os resultados da regressão apresentados nas tabelas 73 e 74 (no apêndice F), aceita-se a hipótese nula de que os resíduos são homoscedásticos.

De acordo com o coeficiente padronizado “ $\beta$ ” (Tabelas 69 e 70, no apêndice F), a variável Alumínio<sub>PT</sub> apresentou o maior impacto sobre a variável dependente cromo em superfície, enquanto que o titânio exerceu o maior efeito sobre a variável dependente cobalto nas duas camadas analisadas. Os dados ainda revelaram que o manganês é a variável mais influente em relação ao zinco nas duas profundidades analisadas e o ferro em relação ao chumbo, em superfície, e ao cromo em subsuperfície.

Tabela 29. Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo, zinco e chumbo em superfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros

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

Tabela 30. Equações para estimativa dos teores dos metais cobalto, cromo e zinco em subsuperfície, no ambiente dos Tabuleiros Costeiros

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

**Unidades utilizadas:** Zn, Co, Cr, Pb, Mn e Ti – mg kg<sup>-1</sup>; Silte, Al e Fe – g kg<sup>-1</sup>; CTC – cmolc dm<sup>-3</sup>

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

A análise dos pressupostos, da variação esperada (coeficiente de determinação) e dos coeficientes de regressão fornecem uma avaliação empírica do

modelo obtido. Para Corrar et al. (2007), os coeficientes de regressão são as melhores estimativas para a amostra em análise, podendo, porém, variar em relação a uma outra amostra da mesma população. Para Hair et al (2005), no entanto, a mais apropriada abordagem empírica de validação é testar o modelo de regressão em uma nova amostra tirada da população geral, o que garantirá representatividade, além de considerar o ajuste preditivo.

Para avaliar a capacidade de previsão das equações de regressão, comparou-se os resultados apresentados em dez unidades amostrais (selecionadas aleatoriamente) que não participaram da elaboração dos modelos, e os valores estimados para cada elemento a partir dos respectivos teores das variáveis preditoras específicas (Tabela 31).

Os valores estimados para o zinco, para o chumbo e para o cobalto apresentaram-se próximos aos valores reais. No caso do cromo, que apresentou os resultados mais dissimilares, ocorreu uma inversão: enquanto que em superfície os valores estimados revelaram-se inferiores aos dados reais, em subsuperfície as equações apresentaram certa tendência em superestimar os teores. Uma possível explicação para este fato pode ter sido a forte influência do alumínio<sub>PT</sub>, cuja distribuição de valores correspondeu a este comportamento apresentado pelo cromo.



Tabela 31. Comparação entre os valores estimados (E) pelas regressões e os valores obtidos (O) em alguns solos teste formados de sedimentos da Formação Barreiras

Amostra	Local	Horizonte	Caracterização das Amostras					
			CTC cmol dm <sup>-3</sup>	Silte g kg <sup>-1</sup>	Fe g kg <sup>-1</sup>	Al <sub>PT</sub>	Mn mg kg <sup>-1</sup>	Ti mg kg <sup>-1</sup>
A13	Cruz das Almas	A	6,7	75,7	29,3	125,7	146,6	4230,6
A7	S. A. de Jesus	A	7,9	182,7	20,6	72,4	129,9	3397,7
A11	A. Rodrigues	A	10,8	84,8	5,9	41,7	160,7	3716,5
A82	C. do Almeida	A	7,7	101,5	14,1	50,2	200,6	4870,5
A57	C. do Almeida	A	6,4	96,6	11,7	38,6	203,7	5050,2
B4	Cruz das Almas	B	5,9	80,1	38,5	110,9	198,3	4012,1
B17	S. A. de Jesus	B	5,0	134,9	25,3	170,3	124,1	5804,6
B7	A. Rodrigues	B	8,3	150,4	10,2	110,7	107,5	2175,6
B13	C. do Almeida	B	5,6	114,9	24,1	102,0	155,23	3987,4
B69	C. do Almeida	B	5,9	155,5	25,4	116,1	146,9	4003,5

Amostra	Teores de Metais											
	Zn			Co			Cr			Pb		
	O <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	IC <sup>3</sup>	O	E	IC	O	E	IC	O	E	IC
	mg kg <sup>-1</sup>											
A13/ Cruz	26,8	29,6	8,9-50,2	6,5	8,3	7,9-8,7	28,0	27,9	12,0-64,8	11,0	10,2	7,2-14,4
A7/ SAJ	31,3	24,0	3,5-44,3	6,5	6,8	6,4-7,3	55,4	28,2	13,5-58,7	9,5	10,0	7,3-13,9
A11/RS	22,6	25,0	4,0-46,2	7,4	7,2	6,7-7,6	26,2	15,2	7,6-30,1	17,0	17,0	12,1-23,8
A82/ Alm	26,3	26,2	6,3-46,0	11,2	10,2	9,8-10,5	29,1	19,1	9,5-38,4	11,3	10,4	7,5-14,3
A57/ Alm	24,1	23,8	4,1-43,5	10,1	10,8	10,5-11,1	20,8	16,2	8,2-31,7	10,9	9,4	6,7-13,1
B4/ Cruz	43,7	42,5	38,7-46,2	7,9	9,3	7,9-9,7	54,9	60,9	45,9-81,0			
B17/ SAJ	21,2	20,7	16,3-25,2	8,0	9,5	8,5-10,0	48,3	61,3	45,1-83,3			
B7/ RS	31,6	21,6	15,3-27,9	5,3	5,9	5,1-6,3	45,5	59,9	29,9-53,5			
B13/ Alm	33,3	29,4	25,1-33,6	8,3	8,3	8,1-8,5	48,5	51,8	39,2-68,7			
B69/ Alm	32,6	29,0	24,7-33,2	9,1	8,3	8,1-9,6	52,1	53,7	40,8-70,7			

<sup>1</sup>Valores obtidos por extração com água régia e determinação em ICPOES

<sup>2</sup>Valores estimados pela regressão.

<sup>3</sup>Limite de confiança individual estimado a partir da regressão múltipla (p=0,05)

#### 4.3.5 Análise de agrupamento

A visualização dos resultados da análise de agrupamento é apresentada por meio do gráfico denominado dendrograma. Por meio dele, pode-se visualizar facilmente o processo de agrupamento. A definição do número ideal de grupos é algo subjetivo, variando conforme a área de pesquisa. Quando no dendrograma existe um salto muito grande para a formação de um novo grupo, este grupo possui elementos não muito homogêneos entre eles. A análise foi processada no modo "Q", ou seja, com o uso de coeficiente de distância para medir a similaridade entre os

casos. Utilizou-se como medida de dissimilaridade a distância euclidiana e, para delimitação dos grupos, foi utilizado o método de *Ward*, que leva em consideração a diferença dos tamanhos dos conglomerados que estão sendo comparados e que não depende que os dados sejam provenientes de uma população com distribuição normal multivariada.

Foram utilizadas como variáveis o conteúdo de silte, as concentrações de titânio, alumínio<sub>PT</sub>, 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  $\log_{10}$  (FADIGAS et al., 2002). Esta transformação se fez necessária porque os dados de concentração de metais pesados no solo apresentam, em sua maioria, distribuição assimétrica positiva (DAVIES, 1995; MOURA, 2006). Para Martins (2005), a porcentagem das amostras compreendidas no intervalo ( $m \pm s$ ), em cada grupo, pode chegar a 90% para distribuições fortemente assimétricas.

#### 4.3.5.1 Grupos de amostras em superfície

No dendrograma mostrado na Figura 21, foram identificados seis grupos de amostras mais próximas entre si, considerando-se um valor de vinte para o coeficiente de distância. Existem 9 amostras no grupo 1, 38 amostras no grupo 2, 40 amostras no grupo 3, 20 amostras no grupo 4, 11 amostras no grupo 5 e 23 amostras no grupo 6.

A análise das médias obtidas para os atributos constantes na Tabela 32 e para os metais presentes na Tabela 33 permite identificar as variáveis que melhor caracterizam cada grupo. Os grupos, de certa forma, refletem a procedência das amostras, havendo uma maior concentração daquelas oriundas de um mesmo local.

O grupo 1 (G1) constitui o menor grupo formado. Este grupo apresenta os menores teores médios para o alumínio<sub>PT</sub>, para o carbono e para manganês, além

do baixo valor apresentado para o ferro, atributos estes que representam, direta ou indiretamente, as principais superfícies adsorptivas da matriz coloidal. Em consequência, este grupo apresenta os menores valores médios para os metais analisados, com exceção do cobalto, ainda que este elemento apresente um valor muito próximo do mínimo. Por sua vez, o grupo 2 (G2) se caracteriza por apresentar valores intermediários para todos os atributos e metais pesados analisados, demonstrando uma tendência regional.

O grupo 3 (G3) constitui o maior grupo formado e se caracteriza por apresentar o menor valor médio para a CTC, enquanto que apresenta os maiores valores médios para o manganês, o titânio e os metais pesados diretamente correlacionados: cobalto e níquel.

As amostras do grupo 4 (G4) apresentaram as maiores similaridades dentre todos, pois todas procedem do mesmo local de amostragem (Estação Experimental de Rio Seco), revelando assim contribuições antrópicas similares e se caracteriza pelos contrastes: destaca-se pelos maiores valores para a CTC e carbono, ao passo que apresenta os menores valores médios para a argila, o ferro e o titânio. Apresenta ainda o maior valor médio para os elementos diretamente relacionados com a matriz orgânica: o cobre e o chumbo, além do menor valor médio para o cobalto.

O grupo 5 (G5) apresenta o maior teor médio das frações granulométricas silte e argila, revelando ainda a maior concentração média para o metal cromo. Apresenta-se bastante relacionado com o grupo do silte observado na análise de componentes principais. Por sua vez, o grupo 6 (G6) apresenta o menor valor médio para o silte destacando-se, porém, pelos maiores valores para o alumínio<sub>PT</sub> e o ferro. Quanto aos metais, apresenta o maior valor médio para o zinco.

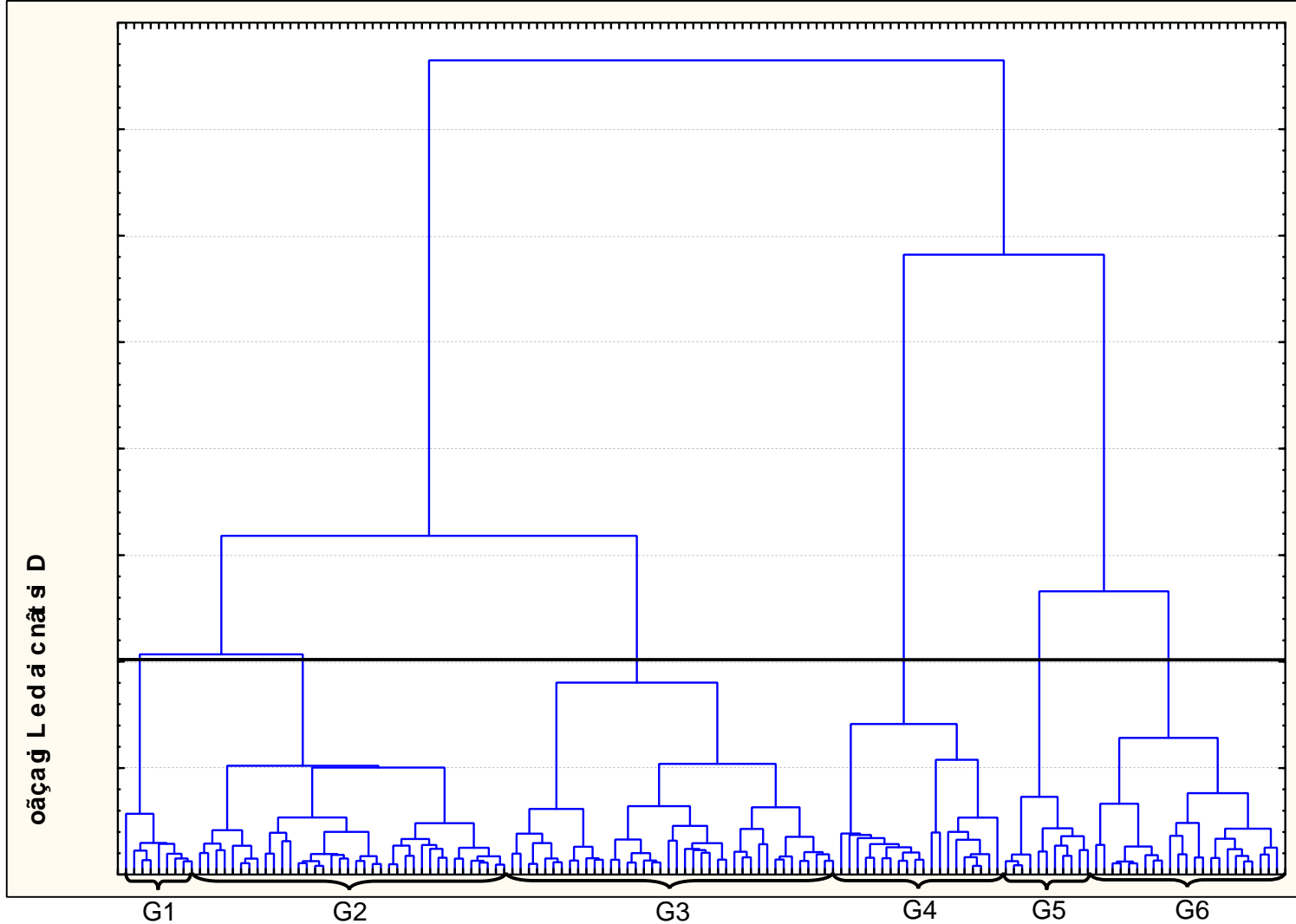


Figura 21. Dendrograma de distribuição de casos determinados nas amostras de solo, coletadas em superfície de solos dos Tabuleiros Costeiros, com indicação dos grupos identificados para a altura de corte considerada.

Tabela 32. Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função da CTC e dos seus teores de silte, ferro, manganês, titânio, alumínio<sub>PT</sub>, carbono e argila referente a camada superficial

Grupo	Número casos	Variáveis do Solo															
		Ferro		Alumínio <sub>PT</sub>		Silte		CTC		Titânio		Manganês		Carbono		Argila	
		m <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s
1	9	10,4	± 1,5	30,9	± 7,2	103,5	± 12,2	6,8	± 0,7	3074,7	± 657,8	142,6	± 19,4	9,0	± 1,0	98,5	± 18,0
2	38	13,2	± 2,3	48,7	± 10,6	103,1	± 16,7	6,9	± 1,1	4027,4	± 549,4	176,0	± 24,6	9,2	± 2,0	116,4	± 35,5
3	40	13,5	± 1,7	49,0	± 9,2	93,3	± 11,7	6,7	± 1,1	5381,5	± 696,9	209,3	± 28,4	9,2	± 1,8	100,7	± 29,4
4	20	7,8	± 2,7	53,2	± 7,4	114,6	± 16,8	10,6	± 2,0	3004,1	± 898,5	148,2	± 36,0	13,2	± 2,5	84,6	± 26,8
5	11	21,6	± 5,4	85,9	± 19,9	148,2	± 27,2	7,0	± 1,2	4498,9	± 814,8	153,3	± 22,3	9,3	± 1,8	167,5	± 30,8
6	23	28,9	± 4,1	93,4	± 26,6	83,8	± 13,0	8,5	± 1,3	3672,7	± 957,2	163,7	± 26,9	12,4	± 2,6	156,5	± 21,5
Média Geral		15,9	-	60,2	-	107,8	-	7,8	-	3943,2	-	165,5	-	10,4	-	120,7	-

<sup>1</sup>Média geométrica <sup>2</sup> Desvio padrão

Tabela 33. Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr, referente a camada superficial

Grupo		Elemento					
		Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Cr
		mg kg <sup>-1</sup>					
1	Média <sup>1</sup>	5,6	18,7	9,9	6,5	7,8	18,6
	Intervalo <sup>2</sup>	4,4-7,1	16,4-21,4	8,7-11,4	5,5-7,8	6,3-9,7	15,8-21,9
2	Média	8,2	27,0	12,2	9,3	11,4	25,9
	Intervalo	7,6-8,8	26,0-28,1	11,3-13,2	8,7-9,9	9,9-13,2	24,3-27,4
3	Média	6,1	27,9	11,5	11,3	11,8	29,1
	Intervalo	5,3-7,0	26,9-29,0	10,7-12,4	10,7-12,0	10,4-13,4	27,1-31,2
4	Média	13,8	28,4	21,8	6,5	9,2	31,9
	Intervalo	12,5-15,2	25,4-31,8	20,1-23,6	5,6-7,4	7,3-11,5	29,6-34,4
5	Média	9,3	30,3	10,8	8,3	11,7	57,6
	Intervalo	7,6-11,3	28,1-32,6	10,0-11,8	7,3-9,4	8,8-15,6	52,9-62,8
6	Média	7,0	30,9	11,8	6,5	10,2	37,0
	Intervalo	6,1-8,0	28,8-33,1	10,9-12,9	6,0-7,0	8,5-12,2	33,4-41,0

<sup>1</sup>Média geométrica <sup>2</sup> Intervalo de confiança

#### 4.3.5.2 Grupos de amostras obtidos para o perfil

As amostras de solo foram classificadas com base no seu grau de semelhança, em grupos mais ou menos homogêneos, levando-se em conta a contribuição conjunta das variáveis silte, manganês, ferro, CTC, titânio e alumínio<sub>PT</sub>.

A interpretação do dendrograma, considerando-se um valor de vinte e oito para o coeficiente de distância (Figura 22), permitiu identificar sete grupos (G1 a G7) de amostras mais próximas entre si (Tabelas 34 e 35). 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.

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

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

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

caracterizado quase que totalmente pelas amostras do horizonte superficial da Estação de Rio Seco.

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

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

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

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

O uso da análise de agrupamento possibilitou a separação de grupos mais ou menos uniformes e indica que, com base nas características dos solos presentes em cada grupo (silte, manganês, ferro, CTC, titânio e alumínio<sub>PT</sub>) 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 solos no ambiente dos Tabuleiros Costeiros.



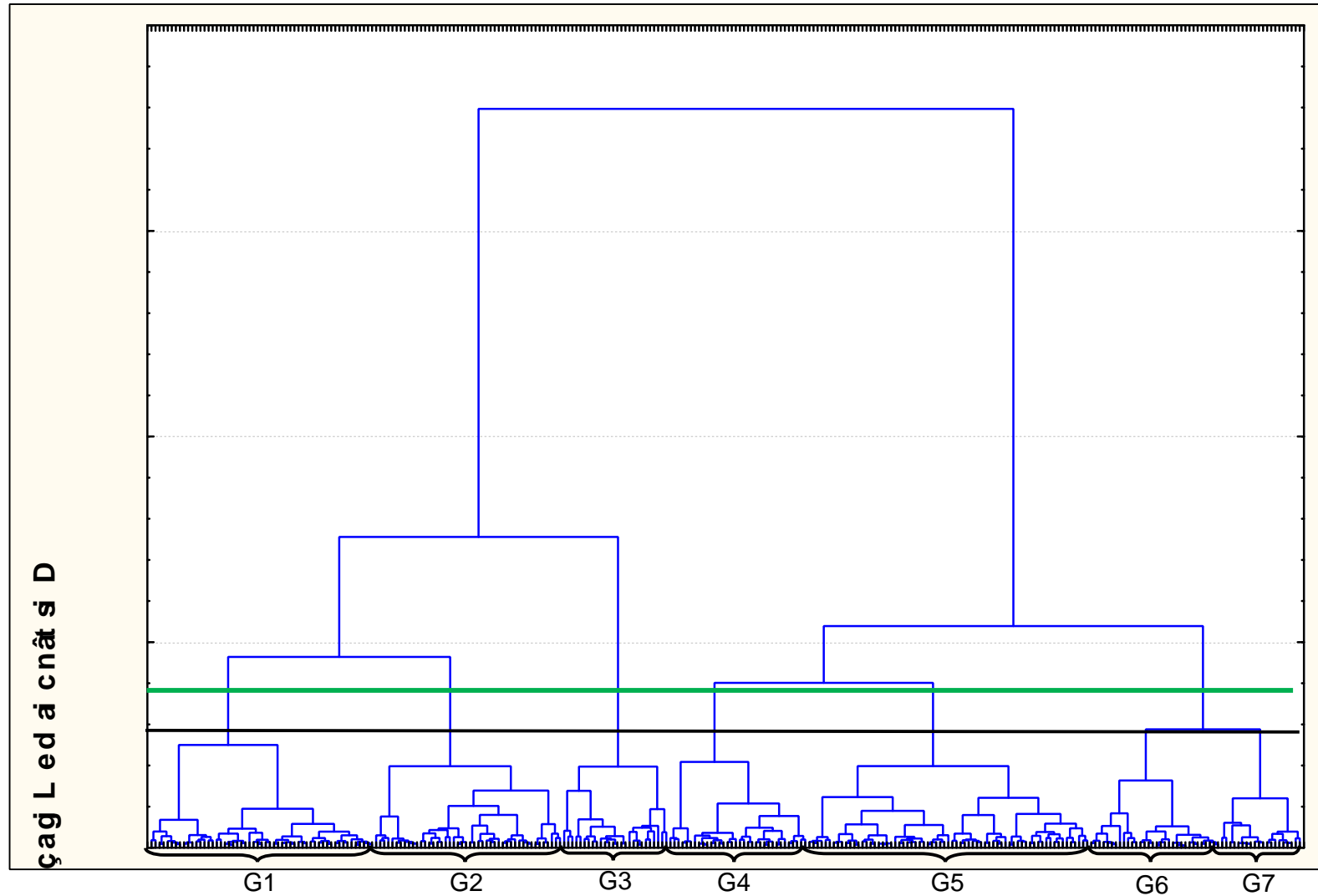


Figura 22. Dendrograma de distribuição dos casos determinados nas amostras de solo coletadas no perfil de solos dos Tabuleiros Costeiros, com indicação dos grupos identificados para a altura de corte considerada.

Tabela 34. Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função da CTC e dos seus teores de silte, ferro, manganês, titânio, alumínio<sub>PT</sub>, carbono e argila referente ao Perfil

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

<sup>1</sup>Média geométrica <sup>2</sup>Desvio padrão

Tabela 35. Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cu, Zn, Pb, Co, Ni e Cr, referente ao Perfil

Grupo		Elemento					
		Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Cr
		mg kg <sup>-1</sup>					
1	Média <sup>1</sup>	7,0	28,6	11,6	11,2	12,4	26,5
	Intervalo <sup>2</sup>	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

<sup>1</sup>Média geométrica <sup>2</sup>Intervalo de confiança

#### 4.3.6 Valores propostos como referência

Os valores de referência foram estabelecidos a partir de amostras de solos característicos dos Tabuleiros Costeiros e servirão de base para a elaboração de um banco de dados de qualidade de solos, ferramenta fundamental no gerenciamento ambiental.

Foi estabelecido como valor de referência (Tabelas 36 e 37) o valor sugerido como sendo a concentração 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) e constantes; assim, não são influenciados pela ação antropogênica (FÖRSTNER; WITTMANN, 1979).

A Tabela 36 apresenta os valores referentes à camada superficial. Estes valores revestem-se de uma importância evidente, uma vez que estão de acordo com a recomendação proposta pelo grupo de especialistas que participaram do II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, promovido pela CETESB, quanto à utilização de amostras com base na profundidade de 0,0 – 0,2m para valores de referência (CETESB, 2005). Para Borges Jr et al. (2008), os valores de referência obtidos para esta profundidade são os mais adequados, considerando que os estudos de avaliação de contaminação, de modo geral, referem-se à esta profundidade.

Os resultados em superfície foram bem semelhantes àqueles obtidos com a análise conjunta do perfil (Tabela 37), com exceção para o cromo e para o níquel que apresentaram maiores valores do quartil superior médio (QSm) na segunda situação analisada.

Tabela 36. 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), relativo à profundidade de 0,0 a 0,20m

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo <sup>1</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )					
1	21,5	7,4	8,7	7,4	20,2	11,4
2	28,0	10,4	15,6	9,4	29,9	13,1
3	31,8	12,8	15,3	8,7	30,3	12,6
4	37,1	8,3	13,9	16,3	30,6	23,4
5	63,4	9,5	14,9	12,0	33,3	11,7
6	41,5	7,4	13,3	8,4	34,5	12,8
<i>QSm</i> <sup>2</sup>	35	10	15	10	31	14

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

<sup>2</sup> 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.

Tabela 37. 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)<sup>1</sup>, relativo ao perfil do solo

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo <sup>1</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )					
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 <sup>2</sup>	47	9	18	9	33	14
<i>Fadigas et al. (2002)</i>	41,0	8,0	17,0	25,0	30,0	20,0
<i>Cetesb (2005)</i>	40	13	13	35	60	17

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Quartil superior médio ponderado entre os grupos.

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 solos 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 (Tabelas 38 e 39). 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<sub>10</sub> (CROCK et al., 1992; TOBIÁS

et al., 1997a). 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 38. Limite máximo ( $LT$ )<sup>1</sup> proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra<sup>2</sup>, referente à camada superficial

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )					
1	28,3	10,4	13,6	10,4	26,4	14,1
2	37,2	13,8	27,3	12,8	34,3	19,5
3	45,2	16,0	25,9	14,3	35,2	18,2
4	43,9	11,8	23,8	21,0	45,8	30,5
5	74,4	12,1	27,3	16,9	37,6	13,8
6	59,4	9,5	23,5	13,2	42,4	17,5
LTm <sup>3</sup>	46	13	25	15	37	20

<sup>1</sup>  $LT$  = limite de tolerância

<sup>2</sup>  $\text{antilog}_{10}(m + 2s)$ , sendo  $m$  a média e  $s$  o desvio dos dados transformados em  $\log_{10}$ .

<sup>3</sup> limite médio ponderado de tolerância

Tabela 39. Limite máximo ( $LT$ )<sup>1</sup> proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra<sup>2</sup> referente ao perfil

Grupo	Elemento					
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	Concentração no solo <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )					
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 <sup>3</sup>	61	12	33	16	40	19

<sup>1</sup>  $LT$  = limite de tolerância

<sup>2</sup>  $\text{antilog}_{10}(m + 2s)$ , sendo  $m$  a média e  $s$  o desvio dos dados transformados em  $\log_{10}$ .

<sup>3</sup> 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.

#### 4.3.7 Análise discriminante

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). Para cada novo elemento amostral, a regra de classificação permite ao pesquisador decidir qual é a população mais provável de ter gerado seus valores numéricos de acordo com as características avaliadas. 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 (FADIGAS et al., 2002), 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 40 e 41), 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 manganês apresentou o menor poder discriminador em superfície e o titânio nas duas profundidades em conjunto. As tabelas também apresentam 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 ( $p$  – valor) 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 40. Teste de igualdade de médias dos grupos formados pelas variáveis referentes à camada superficial

Variável	Lambda de Wilks	F	gl1	gl2	Sig.
Log_Alumínio <sub>PT</sub>	0,314	39,724	5	91	0,000
Log_Ferro	0,174	86,111	5	91	0,000
Log_Silte	0,417	25,394	5	91	0,000
CTC	0,365	31,657	5	91	0,000
Titânio	0,398	27,533	5	91	0,000
Manganês	0,554	14,666	5	91	0,000

Tabela 41. Teste de igualdade de médias dos grupos formados pelas variáveis referentes ao perfil

Variável	Lambda de Wilks	F	gl1	gl2	Sig.
Alumínio <sub>PT</sub>	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

As Tabelas 42 e 43 apresentam os autovalores das funções canônicas obtidas, que servem para indicar a capacidade ou poder explicativo da mesma, em nível estatístico. O poder explicativo da função é dado pela correlação canônica, demonstrando o nível de associação entre os escores discriminantes e os grupos.

Para Hair et al. (2005), o quadrado da correlação canônica evidencia o percentual da variável dependente explicado pelo modelo. Assim, pode-se afirmar



que a primeira função consegue explicar 86% da discriminação entre os grupos em superfície e 87% no perfil.

O valor do *Lambda* de *Wilks* (Tabelas 42 e 43) também é utilizado para testar a significância das funções discriminantes (ou canônicas): quanto mais próximo de zero for o valor do *Lambda* e do nível de significância, mais intensa será a diferença entre as médias dos grupos, indicando que a função tem alta capacidade de discriminar as variáveis entre os grupos (CORRAR et al., 2007). Tanto a percentagem da variância acumulada como o *Lambda* de *Wilks* indicaram que as três primeiras equações são as mais importantes no processo discriminatório entre os grupos, evidenciando-se, no entanto, a significativa percentagem de variância apresentada pela primeira função nas duas situações avaliadas.

Tabela 42. Variância acumulada, poder discriminante e significância estatística das funções discriminantes canônicas da camada superficial

Função	Autovalor	Variância acumulada (%)	Correlação canônica	Lambda de Wilks	p (significância)
1	6,150	54,6	0,927	0,008	0,000
2	2,829	79,7	0,860	0,058	0,000
3	1,520	93,2	0,777	0,224	0,000
4	0,755	99,9	0,656	0,564	0,000
5	0,010	100,0	0,097	0,991	0,353

Tabela 43. Variância acumulada, poder discriminante e significância estatística das funções discriminantes canônicas do perfil

Função	Autovalor	Variância acumulada (%)	Correlação canônica	Lambda de Wilks	p (significância)
1	6,506	68,1	0,931	0,018	0,000
2	1,655	85,4	0,790	0,135	0,000
3	1,033	96,2	0,713	0,360	0,000
4	0,335	99,7	0,501	0,731	0,000
5	0,022	100,0	0,147	0,976	0,227
6	0,003	100,0	0,052	0,997	0,429

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 nas Tabelas 44 e 45, 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 44. Funções de classificação obtidas pela análise discriminante para a alocação das amostras nos grupos previamente formados, relativo à camada superficial

---


$$Y_{G1} = -7,229.CTC - 2,57E-03.Ti + 0,554.Mn + 617,578.Log\_Sil - 142,756.Log\_Fe + 309,221.Log\_Al_{pt} - 793,404$$

$$Y_{G2} = -7,524.CTC - 2,02E-03.Ti + 0,607.Mn + 629,821.Log\_Sil - 155,153.Log\_Fe + 337,220.Log\_Al_{pt} - 856,579$$

$$Y_{G3} = -7,081.CTC + 6,604E-04.Ti + 0,617.Mn + 617,662.Log\_Sil - 154,316.Log\_Fe + 335,294.Log\_Al_{pt} - 847,962$$

$$Y_{G4} = -4,943.CTC - 2,38E-3.Ti + 0,630.Mn + 637,713.Log\_Sil - 225,511.Log\_Fe + 387,446.Log\_Al_{pt} - 914,227$$

$$Y_{G5} = -8,447.CTC - 6,45E-04.Ti + 0,581.Mn + 676,943.Log\_Sil - 146,745.Log\_Fe + 362,134.Log\_Al_{pt} - 1006,918$$

$$Y_{G6} = -5,943.CTC - 3,38E-3.Ti + 0,602.Mn + 575,242.Log\_Sil - 94,452.Log\_Fe + 341,200.Log\_Al_{pt} - 840,866$$


---

**Unidades utilizadas:** CTC – cmolc dm<sup>-3</sup>; silte, Fe e Al<sub>pt</sub> – g kg<sup>-1</sup>; Mn e Ti – mg kg<sup>-1</sup>

Tabela 45. Funções de classificação obtidas pela análise discriminante para a alocação das amostras nos grupos previamente formados, relativo ao perfil

---


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

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

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

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

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

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

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


---

**Unidades utilizadas:** CTC – cmolc dm<sup>-3</sup>; silte, Fe e Al<sub>pt</sub> – g kg<sup>-1</sup>; Mn e Ti – mg kg<sup>-1</sup>

#### 4.3.7.1 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). Para Corrar et al. (2007), o principal teste de validação é aquele que se aplica sobre as amostras de teste, pois ele indica se a função ou modelo serve para classificar uma amostra que não participou de sua construção. Desta forma, os casos foram separados em duas partes (amostras de análise e amostras de teste), onde se usou as amostras de análise para estimar o modelo e as amostras de teste 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 nas

Tabelas 46 e 47. Em superfície, a precisão de classificação de 94,8% é considerada muito alta (CORRAR et al., 2007); assim, uma média de 94,8% das amostras foram agrupadas em conjuntos que de fato são distintos entre si, em função dos teores de silte, CTC, ferro, titânio, alumínio<sub>PT</sub> e manganês; apenas uma pequena percentagem, em média 5,2%, poderia estar compondo grupos diferentes daqueles onde foram inicialmente alocadas. Quanto ao perfil, obteve-se uma média de acertos em torno de 87,3%. 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.

As proporções de sucesso em superfície (94,8%) e em subsuperfície (87,3%) excedem em muito aos valores  $C_{MAX}$  (35% em superfície e 31 % em subsuperfície) e  $C_{PRO}$  (27% em superfície e 21% em subsuperfície), 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 são retirados 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 de 89,7% das classificações em superfície e 82,7% em todo o perfil.

Quanto às amostras de teste, as funções conseguiram classificar 90,9% em superfície e 88,9% no perfil. 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 contribuiram 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.

Tabela 46. Avaliação do grau de acerto na alocação das amostras nos seis grupos por meio das funções de classificação da análise discriminante múltipla, na camada superficial

	Grupo	Total de amostras <sup>1</sup>	Casos classificados corretamente <sup>2</sup>	% de acerto <sup>3</sup>
Amostras de análise	1,00	4	3	75,0
	2,00	27	26	96,3
	3,00	27	25	92,6
	4,00	15	14	93,3
	5,00	8	8	100,0
	6,00	16	16	100,0
	<b>Média Geral</b>			<b>94,8</b>
Validação cruzada	1,00	4	2	50,0
	2,00	27	25	92,6
	3,00	27	24	88,9
	4,00	15	13	86,7
	5,00	8	7	87,5
	6,00	16	16	100,0
	<b>Média Geral</b>			<b>89,7</b>
Amostras de teste	1,00	5	5	100,0
	2,00	11	10	90,9
	3,00	13	11	84,6
	4,00	5	4	80,0
	5,00	3	3	100,0
	6,00	7	7	100,0
	<b>Média Geral</b>			<b>90,9</b>

Tabela 47. Avaliação do grau de acerto na alocação das amostras nos sete grupos por meio das funções de classificação da análise discriminante múltipla, no perfil

	Grupo	Total de amostras <sup>1</sup>	Casos classificados corretamente <sup>2</sup>	% de acerto <sup>3</sup>
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
	<b>Média Geral</b>			<b>87,3</b>
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
	<b>Média Geral</b>			<b>82,7</b>
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
	<b>Média Geral</b>			<b>88,9</b>

<sup>1</sup> Número de amostras classificadas em cada grupo, de acordo com a análise de agrupamento.<sup>2</sup> Número de casos classificados corretamente em cada grupo, segundo a análise discriminante.<sup>3</sup> Percentagem de acertos em cada grupo.

A medida final de precisão é o teste chamado “*Press’s Q*” (Hair et al., 2005), que testa o poder discriminatório da matriz de classificação quando comparada ao número de classificações corretas de um modelo; o cálculo é aplicado às amostras de análise e de teste e é realizado pela fórmula a seguir:

$$Press's Q = \frac{[N - (nK)]^2}{N(K - 1)}$$

em que:

N = tamanho total da amostra;

n = número de observações corretamente classificadas;

K = número de grupos.

Considerando o número de observações corretamente classificadas em cada modelo, o tamanho total da amostra e o número de grupos, a aplicação da fórmula acima mostrada para cada um dos modelos gerou os seguintes resultados: Amostras de análise: modelo em superfície – *Q Press* (426); modelo no perfil – *Q Press* (1033); Amostras de teste: modelo em superfície – *Q Press* (174); modelo no perfil – *Q Press* (204).

Os valores de “*Q*” encontrados foram comparados com o valor crítico ou tabelado para esse teste, que é o valor de  $\chi^2$  (qui-quadrado) com (K – 1) graus de liberdade. Adotando-se o nível de confiança de 95%, o valor de  $\chi^2$ , com cinco graus de liberdade é 11,07 e com seis graus de liberdade é 12,59. Uma vez que o valor do teste *Q* de *Press* para os modelos excede, em muito, o valor de  $\chi^2$  crítico ou tabelado, tanto em superfície quanto no perfil, conclui-se que as funções discriminantes apresentaram um excelente nível de segregação dos grupos analisados. Assim, a precisão de classificação para as amostras da análise e, mais importante, para as amostras de validação, excede em um nível estatisticamente significativo a precisão esperada de classificação.

#### 4.3.7.2 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 (Tabelas 36 e 37), como também com o limite de tolerância (Tabelas 38 e 39) 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.

#### 4.3.7.3 Uso conjunto dos valores orientadores

Ao comparar os valores de referência com o índice geoquímico (Tabela 48), percebe-se a evidente relação entre estes valores orientadores: os valores de referência apresentaram  $I_{GEO} = \text{zero}$ , com exceção para o cobre, enquanto que os limites de tolerância apresentaram  $I_{GEO} = 1$ , com exceção para o cromo e o zinco, significando assim, que os valores de referência podem representar ambientes não poluídos ou com baixos índices de contaminação. Em que pese às limitações de se comparar valores orientadores obtidos por técnicas bastante distintas entre si, pode-se considerar que tal analogia foi bastante útil para referendar o uso desses valores, bem como para a interpretação conjunta dos valores amostrais obtidos na área em estudo, podendo proporcionar, assim, uma maior riqueza de detalhes na interpretação do possível risco ecotoxicológico.

Tabela 48. Classificação dos valores orientadores quanto ao índice geoquímico

Metais	<i>Background</i>	VR <sup>1</sup> (0,0-0,2m)	VR <sup>1</sup> (PERFIL)	LT <sup>2</sup> (0,0-0,2m)	LT <sup>2</sup> (PERFIL)
<b>Co</b>	7,8	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$
<b>Pb</b>	11,3	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$
<b>Cu</b>	5,6	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$
<b>Cr</b>	51,5	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$
<b>Ni</b>	15,1	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 1$	$I_{GEO} 1$
<b>Zn</b>	31,3	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$	$I_{GEO} 0$

<sup>1</sup> Valor de Referência; <sup>2</sup> Limite de Tolerância.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 QUANTO À CONCENTRAÇÃO NATURAL DOS METAIS PESADOS

- a) De uma maneira geral, as concentrações dos metais revelaram-se inferiores às concentrações fitotóxicas; porém, algumas amostras apresentaram-se na faixa de concentração fitotóxica para plantas sensíveis.
- b) A ordem crescente dos teores dos metais nas duas profundidades foi muito parecida: em superfície: Mo < Cu ~ Co < Ni ~ Pb < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al; e em subsuperfície: Mo < Cu < Co < Pb < Ni < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al.
- c) A classificação das amostras revelou que os sedimentos da região estudada não apresentaram nenhuma acumulação de metais de forma acentuada, segundo o índice de geoacumulação ( $I_{GEO}$ ), calculado com base no background regional.
- d) O padrão de distribuição dos metais no perfil evidenciou que, enquanto o manganês e o titânio apresentaram uma maior concentração em superfície, o ferro e o alumínio<sub>PT</sub> revelaram uma tendência de se concentrarem em subsuperfície. Quanto aos elementos-traço, o cobre e o cobalto concentram-se mais em superfície enquanto que o zinco, o cromo e o níquel apresentaram maiores teores em subsuperfície.

### 5.2 QUANTO À ESTIMATIVA DAS CONCENTRAÇÕES NATURAIS DOS METAIS PESADOS

- e) Em superfície, as maiores correlações entre os metais ocorreram, em ordem decrescente, entre os elementos: cobalto–titânio, alumínio<sub>PT</sub>–ferro, cobalto–manganês, titânio–manganês, alumínio<sub>PT</sub>–cromo; em subsuperfície, classificaram-se na seguinte ordem: cobalto–titânio, zinco–ferro, zinco–manganês, cobalto – manganês, ferro–cromo.
- f) A análise de componentes principais e a análise de agrupamento em “modo R” permitiram a identificação de quatro grupos de variáveis que caracterizaram as variações encontradas no ambiente dos Tabuleiros Costeiros. Em ordem

decrecente de ponderação, estes grupos (e os metais de sua influência) foram rotulados como: Grupo da fração argila (níquel, cromo e zinco), Grupo do manganês (cobalto e titânio), Grupo da matriz orgânica (cobre e chumbo) e o grupo do silte (cromo).

- g) As variáveis alumínio<sub>PT</sub>, silte, CTC, manganês, ferro e titânio apresentaram importância significativa tanto para a estimativa dos teores de metais pesados do solo por meio de regressões múltiplas, quanto para a combinação de técnicas multivariadas de classificação.
- h) O cromo, o zinco e o cobalto foram os elementos que apresentaram os melhores coeficientes de determinação e a maior redução do erro residual dentre os metais avaliados por regressão múltipla. Por outro lado, o manganês, o titânio, o alumínio<sub>PT</sub> e o ferro comportaram-se como as melhores variáveis preditoras.
- i) 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. Esse mecanismo 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.



## REFERÊNCIAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solos para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H.; SACHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W.; COSTA, L. M. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p.645-691.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. Nova Iorque: Springer Verlag. 1986. 533p.

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

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

ALVAREZ, V. H.; ALVAREZ, G. A. M. Apresentação de equações de regressão e suas interpretações. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 28 (3):28-32, 2003.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 21:9-16, 1997.

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

ARAÚJO, Q. R. de. **Solos de Tabuleiros Costeiros e qualidade de vida das populações**. Ilhéus: Editus. 2000, 97 p.

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

AUBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1977. 395p.

BACHMANN, G. Soil Protection Policy in Germany. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2., 2000, São Paulo. **Anais**. São Paulo: CETESB, 2000. Não paginado.

BAGHDADY, N. H.; SIPPOLA, J. Efficiency of aqua regia in extracting Cd, Cr, Hg, Ni and Pb from soils of different origins. **Annales Agriculturae Fenniae**, 22: 240-244, 1983.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002, 621 p.

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

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

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

BORGES JÚNIOR, M.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DUSSIN, T. M.; ABRAHÃO, W. A. P. Valores de referencia local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante – MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32: 2883-2893, 2008.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedade dos solos**, Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1979. 594p.

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

CARVALHO, J. R. P.; DECHEN, S. C. F.; DUFRANC, G. Variabilidade espacial da agregação do solo avaliada pela geometria fractal e geoestatística. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:1-9, 2004.

CASARINI, D. C. P. Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2., 2000, São Paulo. **Anais**. São Paulo: CETESB, 2000. Não paginado.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Portaria nº 195 de novembro de 2005. São Paulo: CETESB. 2005. p.1-4

\_\_\_\_\_. **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.

CINTRA, F. L. D. Disponibilidade de água no solo para porta-enxertos de citros em ecossistema de Tabuleiro Costeiro. 1997. 106 p. (Tese de Doutorado) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Piracicaba, SP.

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

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, 29(1):40-45, 2006.

COUTO, M. L. T. Atualização dos fatores de exposição e sua influência nos valores de intervenção para solo do Estado de São Paulo. 2006. 214 p. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

COX, F. R.; KAMPRATH, E. J. Pruebas de micronutrientes e suelos. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. **Micronutrientes en agricultura**. México: AGT, 1983. p. 317-348.

CROCK, J. G.; SEVERSON, R. C.; GOUGH, L. P. Determinig baselines and variability of elements en plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. **Water, Air and Soil Pollution**, 1992. 63:253-271

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.

DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

DIAZ-BARRIENTOS, E. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. 22:1559-1568, 1991.

ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R. C. (Ed). **Micronutrients in agriculture**. Madison: ASA, SSSA, 1977, 566p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 2006. 306 p.

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

\_\_\_\_\_. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Avaliação da fertilidade dos solos do Distrito Federal**. Rio de Janeiro, 1980. 11p. (Boletim Técnico, 14).

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

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

FASSBENDER, W. H. **Química de suelos**. San José, Costa Rica: IICA, 1986. 398p.

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 600p.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:507-514, 1999.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, 5: 627-646, 2001.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; JORDÃO, C. P. Mobilidade de metais no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., Goiânia, 1993. **Anais**. Goiânia: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. v.3., p.297.

FORSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments, part 1: assessment of sources and intensities. **Environmental Technology Letters**, 1980, v.1, p.494-506.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin: Springer Verlag, 1979. 486 pp.

FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 34:2267-2276, 1999.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21:543-551, 1997.

GONÇALVES, A. C. A.; FOLEGATTI, M. V.; MATA, J. D. V. Análises exploratórias e geoestatísticas da variabilidade de propriedades físicas de um Argissolo Vermelho. **Acta Scientiarum**, 23: 1149-1157, 2001.

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

GUERRA, P. A. G. **Geoestatística Operacional**. Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, 1988.

GUILHERME, L. R. G.; VALE, F. R.; GUEDES, G. A. A. **Fertilidade do Solo: dinâmica e disponibilidade de nutrientes.** Lavras: ESAL/FAEPE, 2000. p.171.

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

HARNETT, D.L.; MURPHY, J.L. **Introductory statistical analysis.** Menlo Park, Addison-Wesley Publishing Company, 1976, 524p.

HAYNES, J.L. **Uso agrícola dos tabuleiros costeiros do Nordeste do Brasil.** Um exame das pesquisas. Recife: SUDENE, 1970. 139 p.

JACOMINE, P.K.T. Evolução do conhecimento sobre solos coesos no Brasil. In: WORKSHOP SOBRE COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 2001, Aracaju. **Anais.** Aracaju: EMBRAPA-CPTAC, 2001. p.19-46

\_\_\_\_\_. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas, BA: **Anais...** Aracaju-SE: EMBRAPA - CPATC, EMBRAPA - CNPMF, EAUFBA/IGUFBA, 1996. 80 p.

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

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em Solos Brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V.; V. H. **Tópicos em Ciência do Solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. V.3, p.1-54.

KER, J. C. et al. Química e mineralogia de solos desenvolvidos de calcário e de concreções associadas no perímetro irrigado do projeto Jaíba, Norte do estado de Minas Gerais, Brasil. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14. Pucon (Chile), 1999. **Resumos expandidos.** Temuco: Universidad de la Frontera, 1999. (CD-ROM – Trabajos por Comision).

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V., V. H.; FONTES, L. E.; FONTES, M. P. F., eds. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996, p. 823-836

KITANIDIS, P. K. **Introduction to GEOSTATISTICS**. Applications in Hydrogeology. Cambridge: University Press, 1997, 249 p.

KRIEG, M.; EINAX, J. Chemometric characterization of soil depth profiles. **Journal of Analytical Chemistry**, 348 (8-9): 490-495, 1994.

LEMOS, M. M. G. Metodologia adotada para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. In: **Prevenção e controle da poluição do solo e das águas subterrâneas**. São Paulo, CETESB, 2000. p.68-77.

LIBARDI, P. L.; MANFRON, P. A.; MORAES, S. O.; TUON, R. L. Variabilidade da umidade gravimétrica de um solo hidromórfico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 20:(1)1-12, 1996.

LOPES, A. S.; ABREU, C. A. Micronutrientes na agricultura brasileira: evolução histórica e futura. In: SCHAEFER, C. E.; ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F. de **Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa**: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. V.1, p.265-298.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de Elementos-Traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, 29(2):256-263, 2006.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R; KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de acumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, 27(5):753-756, 2002.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

\_\_\_\_\_. **Manual de Química Agrícola**, São Paulo: Ceres, 1976. 528p.

MALAVOLTA, E. VIITTI, G; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201p.



MANLY, B. J. F. **Métodos estatísticos multivariados**: uma introdução. Porto Alegre: Bookman, 2008. 229p.

MANZIONE, R. L. Variabilidade espacial de atributos químicos do solo em Araguari-MG. 2002. 143p. (Dissertação Mestrado). Faculdade de Ciências Agrônômicas-Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L.; MARQUES, W. S. Distribuição do mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, 27(5):763-770, 2004.

MARTINS, G. A. **Estatística geral e aplicada**. São Paulo: Atlas, 2005. 421p.

MATTIAZZO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Parâmetros para adição a solos de resíduos contendo metais. I: Estudos com soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 25. Viçosa. MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos...** Viçosa: SBCS, 1995. p.2315-2317.

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

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

McGRATH, S. P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy metals in soil**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 152-178.

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



MELO, V. F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 25:19-32, 2001.

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

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

MINGOTTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005

MOORE, J. N.; BROOK, E. J.; JOHNS, C., Grain size partitioning of metals in contaminated coarse – grained river floodplain sediment: Clark Forth River, Montana, USA. **Environmental Geology Water Science**, 14(2), p. 107-115. 1989.

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

MOSSER, C. **Étude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altération et des sédiments**. Strasbourg: Université Louis Pasteur – Institut de Géologie, 1980. 229p. (Mémoire n. 63).

MOURA, M. C. S. de; LOPES, A. N. C.; MOITA, G.C; MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, 29:429-435, 2006.

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

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

NUÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PALMIERI, F.; MESQUITA, A. A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo de solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:981-990, 1999.

OLIVEIRA, J. J.; CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, J. E.; LUNA, J. G. de. Variabilidade espacial de propriedades químicas em um solo salino-sódico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:783-789, 1999.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma toplotoseqüência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:785-796, 2004.

ORTIZ, L. O. Emprego do geoprocessamento no estudo da relação entre o potencial produtivo de um povoamento de eucalipto e atributos do solo e do relevo. Piracicaba, 2003. 205p. (Dissertação Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo. São Paulo.

PARKS, J. M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems. **Journal of Geology**, 74:703-715, 1966.

PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. **Análises químicas do solo**: Parâmetros para interpretação. 1. ed. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná, 1996, 27 p. (Circular, 91)

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L.R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção – dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 25:269-277, 2001.

PINHEIRO, D. J. F. Caracterização mineralógica e tecnológica de algumas argilas do Recôncavo Baiano. 1974. 112 p. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA.

QUINTAS, G. G. S. Aspectos geológicos e condições hidrogeológicas da zona nordestina dos tabuleiros costeiros. In: HAYNES, J. L. **Uso agrícola dos tabuleiros costeiros do Nordeste do Brasil**. Recife: SUDENE, 1970. p.99-114.

RAIJ, B. van. **Avaliação da fertilidade do solo**, Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981. 142p.

\_\_\_\_\_. **Fertilidade do solo e adubação**, São Paulo: Ceres, 1991. 343p.

RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, 36: 587–593, 1972.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C. A. Interpretação dos resultados de análise do solo. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo, Fundação IAC, 1996. 285 p. (Boletim Técnico, 100)

RANGEL, P. A. Análise estatística multivariada aplicada na avaliação do “background” geoquímico de elementos traços em sedimentos de corrente no semiárido do estado da Bahia. 2005. 85p. (Dissertação Mestrado) – Instituto de Geociências da Universidade de Federal da Bahia. Salvador- BA.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras: Editora UFLA, 2005.192p.

REZENDE, J. de O. **Solos coesos dos Tabuleiros Costeiros**: limitações agrícolas e manejo, Salvador: SEAGRI-SPA, 2000. 117 p.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**: 5ª Aproximação, Viçosa: CFSEMG, 1999. 359 p.

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

\_\_\_\_\_. Gênese, evolução e degradação dos solos amarelos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas, Ba: Anais... Aracaju-Se: EMBRAPA - CPATC, EMBRAPA - CNPMF, EAUFBA/IGUFBA, 1996. p.27-35.

\_\_\_\_\_. Horizontes coesos em latossolos de tabuleiro. Cruz das Almas – BA. Brazil. Memórias n.º3 – SEMANA DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 9. Fernando de Noronha: Editora Porto. 1993. p. 497 – 500.

\_\_\_\_\_. Primeiras avaliações sobre a gênese dos solos coesos da região de Cruz das Almas - BA. Salvador: Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFBA, 1991. 33 f.

RIBEIRO, L. P.; SANTOS, D. M. B; LIMA NETO, I.de A.; SOUZA NETO, L. R. de; BARBOSA, M. F.; CUNHA, T. J. F. Levantamento detalhado dos solos, capacidade de uso e classificação de terras para irrigação da Estação de Plasticultura da Universidade Federal da Bahia/Politeno em Cruz das Almas (BA). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 19: 105 -113, 1995.

RIZZINI, C. T. **Tratado de fitogeografia do Brasil**: aspectos sociológicos e florísticos. 2. (Ed). São Paulo: HUCITEC-EDUSP, 1997. 374p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.

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

ROUSSIEZ, V.; LUDWIG, W.; PROBST, J.; MONACO, A. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on <sup>133</sup>Cs normalization and lead isotope measurements. **Environmental Pollution**, 138: 167-177, 2005.

SALMINEN, R.; TARVAINEN, T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. **Journal of Geochemical Exploration**, 60:91-98, 1997.

SANTANA, C. J. L.; IGUE, K. Formas de micronutrientes em solos da região cacauera da Bahia. **Turrialba**, 22:73-80, 1972.

SENA, M. M.; POPPI, R. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, 23(4):547-556, 2000.

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

SIMEONOV, V.; STRATIS, J.A.; SAMARA, C.; ZACHARIADIS, G.; VOUTSA, D.; ANTHEMIDIS, A.; SOFONIOU, M.; KOUIMTZIS, T. Assessment of the surface water quality in northern Greece. **Water Research**, Amsterdam, 37(17):4119-4124, 2003.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties of soils kaolinites from south-western Australia. **Journal of Soil Science**, 43:77-98, 1992.

SMITH, K. A.; PATERSON, J. E. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy metals in soil**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 224-243.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em Solos do Estado de São Paulo. 2004. 202p. (Tese de Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo.

SOARES NETO, J. P. Avaliação dos limites de consistência, curvas de compactação, resistência à penetração, porosidade, condutividade hidráulica saturada e retenção, armazenamento e disponibilidade de água de solos coesos de Tabuleiros Costeiros do Estado da Bahia. 1999. 62 p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Escola de Agronomia. Cruz das Almas, BA.

SOUZA, L. S. Variabilidade espacial do solo em sistemas de manejo. 1992. 162 p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia.

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

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

STATSOFT, Inc (2004) STATISTICA (data analysis software system) version 7. Disponível em: <[www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)>

STEVENSON, F. J. Organic matter: micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J. J., COX, F. R., SHUMANN, L.M. WELCH, R. M. **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.145-186.

TAYLOR, R. M. Non-silicate oxides and hydroxides. In: NEWMAN, A.C.D, (Ed). **Chemistry of clays and clays minerals**. London: Mineralogical Society, 1987. p.129-201.

TEÓDULO, M. J. R.; De LIMA, E. S.; NEUMAN, V. H. M. L.; LEITE, P. R. B.; SANTOS, M. L. F. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, 13:26-34, 2003.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51:844-851, 1979.

THEELEN, R. M. C. Concepts in the Netherlands of risk assessment of soil contamination. **International Journal of Toxicology**, 16:509-518. 1998.

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. **The Science of Total Environment**, 206: 63-78, 1997.

TOMÉ JUNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247p.

UCHA, J. M. **Processos de transformação Latossolo-Espodossolo sobre os sedimentos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros do Litoral Norte do Estado da Bahia**. 2000. 196f (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy metals in soil**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 58-102.

VILAS BOAS, G. S. Sedimentos terciários e quaternários do interior. In: Texto explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia. Salvador: Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração. Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1996.

VILAS BÔAS, G. S.; SAMPAIO, F. J.; PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the Northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: depositional mechanisms and processes. **An. Acad. Bras. Ciênc.**, vol.73, p.417-427, 2001.

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Intervention values and target values:** soil quality standards. The Hague: VROM, 1994, 19p.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S. C.; ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 162:539-548, 1999.

ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X. M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Sciences*, 21:167-174, 2002.

## APÊNDICES

### LISTA DE APÊNDICES

#### APÊNDICE A – Estatística Descritiva

TABELA 49 -	Estatísticas descritiva dos atributos físicos e químicos das amostras de solo da camada superficial	167
TABELA 50 -	Estatísticas descritiva dos metais das amostras de solo da camada superficial	168
TABELA 51 -	Estatísticas descritiva dos atributos físicos e químicos das amostras de solo da camada subsuperficial	169
TABELA 52 -	Estatísticas descritiva dos metais das amostras de solo da camada subsuperficial	170

#### APÊNDICE B – Índice de Geoacumulação

TABELA 53 -	Índice de geoacumulação ( $I_{GEO}$ ) dos metais em superfície	171
-------------	--	-----

#### APÊNDICE C – Box plot, histograma e reta de Henry

FIGURA 23 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do pH, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	172
FIGURA 24 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) da soma de bases, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	173
FIGURA 25 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) da argila, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	174
FIGURA 26 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do carbono, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	175
FIGURA 27 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do silte, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	176



FIGURA 28 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do H + Al, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	177
FIGURA 29 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) da CTC <sub>EFETIVA</sub> , respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	178
FIGURA 30 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do alumínio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	179
FIGURA 31 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do cálcio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	180
FIGURA 32 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do magnésio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	181
FIGURA 33 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do potássio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	182
FIGURA 34 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do zinco, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	183
FIGURA 35 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do cobalto, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	184
FIGURA 36 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do cromo, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	185
FIGURA 37 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do cobre, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	186
FIGURA 38 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do molibdênio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	187
FIGURA 39 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do chumbo, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	188
FIGURA 40 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do manganês, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	189
FIGURA 41 -	<i>Box plot (a)</i> , histograma (b) e reta de Henry (c) do ferro, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	190

FIGURA 42 -	<i>Box plot</i> (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do níquel, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	191
FIGURA 43 -	<i>Box plot</i> (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do alumínio <sub>PT</sub> , respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	192
FIGURA 44 -	<i>Box plot</i> (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do titânio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros	193

#### **APÊNDICE D – Correlações**

TABELA 54 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada superficial na Mata de Cazuzinha, Cruz das Almas.	194
TABELA 55 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental “Waldemar Cova”, Santo Antonio de Jesus	194
TABELA 56 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental de Rio Seco, Amélia Rodrigues	195
TABELA 57 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental de Fruticultura Tropical, Conceição do Almeida	195
TABELA 58 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada subsuperficial na Mata de Cazuzinha, Cruz das Almas	196
TABELA 59 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental “Waldemar Cova”, Santo Antonio de Jesus	196
TABELA 60 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental de Rio Seco, Amélia Rodrigues	197
TABELA 61 -	Correlação Linear de <i>Pearson</i> para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental de Fruticultura Tropical, Conceição do Almeida	197
TABELA 62 -	Correlação Ordinal de <i>Spearman</i> para atributos e metais da camada superficial	198
TABELA 63 -	Correlação Ordinal de <i>Spearman</i> para atributos e metais da camada subsuperficial	198

#### **APÊNDICE E – Análise de Componentes Principais**

TABELA 64 -	Matriz Antiimagem referente à camada superficial.	199
-------------	---	-----

TABELA 65 -	Matriz Antiimagem referente ao perfil.	199
TABELA 66 -	KMO e Teste de esfericidade de <i>Bartlett</i>	199

### **APÊNDICE F – Regressão Linear**

TABELA 67 -	Análise de Variância referente aos dados da camada superficial	200
TABELA 68 -	Análise de Variância referente aos dados da camada subsuperficial	200
TABELA 69 -	Coeficientes das variáveis preditoras referentes à camada superficial	200
TABELA 70 -	Coeficientes das variáveis preditoras referentes à camada subsuperficial	201
TABELA 71 -	Teste de Normalidade dos resíduos da camada superficial	201
TABELA 72 -	Teste de Normalidade dos resíduos da camada subsuperficial	201
TABELA 73 -	Teste de homocedasticidade das variâncias da camada superficial	202
TABELA 74 -	Teste de homocedasticidade das variâncias da camada subsuperficial	202

## APÊNDICE A – Estatística Descritiva

Tabela 49. Estatísticas descritiva dos atributos físicos e químicos das amostras de solo da camada superficial

	x	s	C.V.	Valor Mínimo	Valor Máximo	Amplitude	Moda	Mediana	Curtose	Assimetria	
Cruz das Almas	<b>Ca</b>	0,90	0,65	72,22	0,25	3,07	2,82	1,14	0,78	6,18	2,18
	<b>Mg</b>	0,66	0,32	48,48	0,27	1,49	1,22	Múltipla	0,57	1,45	1,28
	<b>K</b>	0,14	0,04	28,57	0,07	0,23	0,16	Múltipla	0,13	0,34	0,80
	<b>C</b>	12,45	2,62	21,04	8,53	18,88	10,35	Múltipla	12,19	0,40	0,78
	<b>Al</b>	0,62	0,27	43,55	0,10	1,41	1,31	0,75	0,65	3,26	0,94
	<b>pH</b>	4,70	0,20	4,26	4,30	5,20	0,90	4,70	4,70	1,81	0,81
	<b>SB</b>	1,76	0,91	51,70	0,74	4,66	3,92	1,91	1,60	4,54	1,91
	<b>CTCef</b>	2,38	0,75	31,51	1,62	4,76	3,14	1,95	2,24	4,53	1,91
	<b>H+Al</b>	6,95	1,07	15,40	5,17	8,97	3,80	Múltipla	6,94	-0,55	0,27
	<b>Silte</b>	84,83	13,52	15,94	63,90	121,30	57,40	76,80	82,60	1,78	1,31
	<b>Argila</b>	155,12	20,24	13,05	113,60	195,20	81,60	Múltipla	156,80	0,15	0,15
Santo Antonio de Jesus	<b>Ca</b>	0,89	0,93	104,49	0,18	4,07	3,89	0,31	0,50	6,73	2,33
	<b>Mg</b>	0,73	0,28	38,36	0,36	1,56	1,20	0,63	0,64	2,98	1,34
	<b>K</b>	0,08	0,05	62,50	0,04	0,26	0,22	0,07	0,07	6,99	2,39
	<b>C</b>	10,73	2,53	23,58	5,93	16,54	10,61	Múltipla	10,39	0,36	0,43
	<b>Al</b>	0,75	0,33	44,00	0,05	1,39	1,34	0,69	0,72	0,28	-0,25
	<b>pH</b>	4,72	0,29	6,14	4,30	5,50	1,20	Múltipla	4,70	1,77	1,18
	<b>SB</b>	1,74	1,08	62,07	0,73	4,86	4,13	Múltipla	1,32	2,81	1,66
	<b>CTCef</b>	2,49	0,86	34,54	1,47	4,91	3,44	Múltipla	2,17	2,16	1,35
	<b>H+Al</b>	5,75	0,91	15,83	3,75	7,08	3,33	Múltipla	5,87	0,36	-0,87
	<b>Silte</b>	124,46	36,60	29,41	71,70	189,10	117,40	Múltipla	122,70	-0,94	0,46
	<b>Argila</b>	158,48	35,86	22,63	91,20	220,80	129,60	Múltipla	149,60	-0,24	-0,10
Amélia Rodrigues	<b>Ca</b>	2,34	1,21	51,71	0,57	3,98	3,41	3,43	2,22	-1,57	-0,04
	<b>Mg</b>	1,13	0,43	38,05	0,46	1,86	1,40	1,32	1,16	-0,90	0,15
	<b>K</b>	0,08	0,02	25,00	0,04	0,12	0,08	Múltipla	0,08	-0,75	0,10
	<b>C</b>	13,39	2,50	18,67	9,87	18,82	8,95	Múltipla	12,99	-0,58	0,51
	<b>Al</b>	0,22	0,27	122,73	0,00	0,77	0,77	0,00	0,05	-0,36	1,01
	<b>pH</b>	5,41	0,35	6,47	4,80	6,00	1,20	Múltipla	5,50	-0,87	-0,26
	<b>SB</b>	3,59	1,59	44,29	1,13	5,94	4,81	Múltipla	3,37	-1,50	-0,01
	<b>CTCef</b>	3,81	1,37	35,96	1,90	5,99	4,09	2,87	3,47	-1,53	0,15
	<b>H+Al</b>	7,53	1,23	16,33	5,28	9,99	4,71	8,10	7,59	-0,15	-0,19
	<b>Silte</b>	115,85	16,81	14,51	84,30	143,70	59,40	Múltipla	117,70	-0,30	-0,48
	<b>Argila</b>	88,40	26,80	30,32	54,40	137,60	83,20	Múltipla	82,40	-1,22	0,41
Conceição do Almeida	<b>Ca</b>	1,29	0,86	66,67	0,30	4,59	4,29	Múltipla	1,08	2,78	1,46
	<b>Mg</b>	0,75	0,25	33,33	0,16	1,31	1,15	Múltipla	0,73	-0,25	0,23
	<b>K</b>	0,10	0,04	40,00	0,01	0,23	0,22	0,10	0,10	0,53	0,71
	<b>C</b>	9,21	1,68	18,24	5,62	14,00	8,38	Múltipla	8,92	0,56	0,59
	<b>Al</b>	0,47	0,36	76,60	0,00	1,79	1,79	0,05	0,41	0,72	0,75
	<b>pH</b>	5,04	0,44	8,73	4,30	6,30	2,00	Múltipla	4,90	0,48	0,93
	<b>SB</b>	2,19	1,06	48,40	0,72	5,95	5,23	Múltipla	2,04	1,70	1,20
	<b>CTCef</b>	2,66	0,82	30,83	1,38	6,00	4,62	2,30	2,49	3,78	1,67
	<b>H+Al</b>	4,76	1,72	36,13	0,91	13,97	13,06	Múltipla	4,70	9,45	1,87
	<b>Silte</b>	99,73	15,02	15,06	62,30	165,10	102,80	Múltipla	99,20	3,79	1,00
	<b>Argila</b>	109,99	31,99	29,08	64,00	192,00	128,00	83,20	104,00	0,24	0,92

Unidades utilizadas: Ca, Mg, K, Al, SB, CTC<sub>EFET.</sub>, Ca+Mg, H+Al – cmolc dm<sup>-3</sup>. C, silte e argila – g kg<sup>-1</sup>.

Tabela 50. Estatísticas descritiva dos metais das amostras de solo da camada superficial

	X	S	C.V.	Valor Mínimo	Valor Máximo	Amplitude	Moda	Mediana	Curtose	Assimetria	
Cruz das Almas	Fe	29,46	3,98	13,51	24,10	38,04	13,94	25,34	29,09	-0,17	0,68
	Cu	7,39	2,14	28,96	3,47	12,69	9,22	4,66	7,71	1,06	0,16
	Zn	31,28	5,18	16,56	22,99	40,84	17,85	Múltipla	32,48	-1,06	-0,06
	Mn	166,02	28,56	17,20	114,42	222,62	108,20	Múltipla	164,82	-0,18	0,34
	Pb	11,52	1,45	12,59	7,93	14,25	6,32	Múltipla	11,65	1,47	-0,83
	Co	6,28	0,98	15,61	4,29	7,59	3,30	Múltipla	6,39	-0,89	-0,32
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	3567,13	801,19	22,46	2252,17	5465,06	3212,89	Múltipla	3460,15	0,63	0,54
	Mo	2,29	0,83	36,24	1,15	3,95	2,80	1,86	2,19	-0,39	0,39
	Ni	10,57	4,19	39,64	4,70	20,36	15,66	9,23	9,64	1,09	1,09
	Cr	35,40	6,53	18,45	25,87	47,95	22,08	Múltipla	36,32	-1,08	0,05
Al <sub>PT</sub>	100,07	26,97	26,95	61,76	153,26	91,50	Múltipla	92,48	-0,84	0,49	
Santo Antonio de Jesus	Fe	20,65	6,17	29,88	11,50	33,42	21,92	Múltipla	19,38	0,04	0,82
	Cu	7,80	3,25	41,67	2,59	14,44	11,85	Múltipla	6,92	-0,42	0,57
	Zn	28,73	3,86	13,44	21,78	36,35	14,57	Múltipla	28,90	-0,81	0,12
	Mn	163,64	22,29	13,62	119,25	198,45	19,20	Múltipla	162,65	-0,58	-0,21
	Pb	11,49	3,08	26,81	6,82	22,96	16,14	Múltipla	11,08	10,79	2,78
	Co	8,73	1,27	14,55	6,09	10,76	4,67	8,81	8,81	0,10	-0,53
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	4784,20	696,05	14,55	3209,29	5834,06	2624,77	Múltipla	4834,90	0,73	0,97
	Mo	1,96	1,33	67,86	0,65	4,64	3,99	Múltipla	1,41	0,27	1,14
	Ni	12,09	5,66	46,82	5,18	28,29	23,11	Múltipla	11,65	2,39	1,24
	Cr	53,58	8,92	16,65	36,47	72,17	35,70	55,43	54,77	-0,29	0,04
Al <sub>PT</sub>	77,63	19,79	25,49	44,14	127,78	83,64	Múltipla	74,24	2,22	1,21	
Amélia Rodrigues	Fe	8,21	2,66	32,40	5,10	14,61	9,51	Múltipla	7,19	0,07	0,99
	Cu	14,06	2,98	21,19	9,42	19,35	9,93	Múltipla	14,00	-0,96	0,39
	Zn	29,28	8,59	29,34	21,91	58,68	36,77	Múltipla	26,52	7,06	2,48
	Mn	152,38	36,01	23,63	87,45	218,99	131,54	Múltipla	148,80	-0,78	0,07
	Pb	22,07	3,88	17,58	15,79	32,54	16,75	Múltipla	21,66	1,79	1,00
	Co	6,75	2,08	30,81	3,78	12,15	8,37	Múltipla	6,34	0,80	0,81
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	3128,81	898,45	28,72	1635,50	4893,50	3258,00	Múltipla	3071,50	-0,80	0,26
	Mo	2,06	0,99	48,06	0,43	3,58	3,15	Múltipla	2,28	-1,27	-0,13
	Ni	10,18	4,61	45,28	4,36	19,85	15,49	Múltipla	10,27	-0,79	0,43
	Cr	32,32	5,07	15,69	23,07	41,37	18,30	31,82	31,81	-0,84	0,05
Al <sub>PT</sub>	53,75	7,44	13,84	39,49	65,49	26,00	Múltipla	55,73	-0,83	-0,46	
Conceição do Almeida	Fe	13,08	2,13	16,28	7,72	18,86	11,14	13,66	12,94	0,58	0,34
	Cu	7,48	2,40	32,09	2,56	12,13	9,57	Múltipla	7,58	-0,83	-0,09
	Zn	26,94	4,31	16,00	12,90	34,90	22,00	29,87	27,23	0,75	-0,54
	Mn	190,22	34,96	18,38	121,38	290,43	168,05	Múltipla	187,23	-0,09	0,25
	Pb	12,13	3,92	32,32	7,11	36,86	29,75	9,21	11,49	23,83	4,32
	Co	10,15	2,45	24,14	3,71	15,79	12,08	Múltipla	10,14	0,21	0,09
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	4568,72	1056,31	23,12	1963,21	6980,71	5017,50	Múltipla	4490,00	-0,19	0,14
	Mo	1,50	0,81	54,00	0,05	3,64	3,59	1,65	1,58	-0,18	0,37
	Ni	12,30	4,98	40,49	2,97	27,60	24,63	Múltipla	12,12	0,64	0,84
	Cr	25,89	4,92	19,00	12,82	37,58	24,76	Múltipla	26,14	0,37	0,07
Al <sub>PT</sub>	46,89	10,44	22,26	18,63	84,53	65,90	Múltipla	45,83	1,73	0,51	

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Mn, Ni e Ti – mg kg<sup>-1</sup>. Fe e Al<sub>PT</sub> – g kg<sup>-1</sup>.

Tabela 51. Estatísticas descritiva dos atributos físicos e químicos, das amostras de solo da camada subsuperficial

		X	S	C.V.	Valor Mínimo	Valor Máximo	Amplitude	Moda	Mediana	Curtose	Assimetria
Cruz das Almas	Ca	0,14	0,06	42,86	0,08	0,38	0,30	0,09	0,12	11,77	3,12
	Mg	0,36	0,21	58,33	0,07	0,97	0,90	0,21	0,30	3,10	1,65
	K	0,04	0,04	100,00	0,01	0,15	0,14	0,02	0,03	2,07	1,58
	C	3,23	0,77	23,84	2,17	5,16	2,99	2,53	3,09	0,46	0,81
	Al	1,10	0,19	17,27	0,56	1,37	0,81	1,18	1,13	2,36	-1,10
	pH	4,38	0,27	6,16	3,90	5,00	1,10	Múltipla	4,35	0,46	0,55
	SB	0,58	0,27	46,55	0,20	1,32	1,12	Múltipla	0,52	2,42	1,51
	CTC <sub>ef</sub>	1,71	0,25	14,62	1,35	2,29	0,94	Múltipla	1,67	1,16	1,02
	H+Al	5,09	0,53	10,41	3,73	5,75	2,02	Múltipla	5,29	0,58	-0,95
	Silte	90,21	10,23	11,34	66,10	110,10	44,00	Múltipla	88,90	0,63	-0,04
	Argila	333,69	28,06	8,41	259,20	393,60	134,40	Múltipla	336,00	2,08	-0,60
Santo Antonio de Jesus	Ca	0,28	0,22	78,57	0,06	1,01	0,95	Múltipla	0,21	6,03	2,32
	Mg	0,59	0,31	52,54	0,08	1,56	1,48	0,53	0,57	4,14	1,27
	K	0,02	0,01	50,00	0,01	0,05	0,04	0,01	0,02	1,16	1,40
	C	4,04	0,78	19,31	2,20	5,77	3,57	3,58	3,88	1,21	-0,03
	Al	0,86	0,26	30,23	0,38	1,39	1,01	0,79	0,84	0,20	0,33
	pH	4,88	0,20	4,10	4,60	5,20	0,60	4,90	4,90	-1,23	0,05
	SB	0,94	0,33	35,11	0,46	1,80	1,34	Múltipla	0,89	1,15	1,02
	CTC <sub>ef</sub>	1,75	0,31	17,22	1,36	2,64	1,28	2,04	1,78	1,44	0,84
	H+Al	3,71	0,50	13,48	2,67	4,67	2,00	3,93	3,76	-0,11	-0,29
	Silte	116,00	35,25	30,39	51,80	176,00	124,20	Múltipla	123,05	-0,73	-0,32
	Argila	405,20	80,71	19,92	230,40	561,60	331,20	355,20	393,60	0,36	0,20
Amélia Rodrigues	Ca	0,33	0,28	84,85	0,04	1,21	1,17	Múltipla	0,26	4,86	2,07
	Mg	0,49	0,31	6,27	0,04	1,12	1,08	0,07	0,52	-0,68	0,19
	K	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	-0,50	1,25
	C	6,74	1,94	28,78	4,39	11,02	6,63	Múltipla	6,42	-0,46	0,62
	Al	0,86	0,32	37,21	0,31	1,41	1,10	Múltipla	0,90	-1,07	0,05
	pH	4,99	0,20	4,01	4,60	5,40	0,80	5,00	5,00	0,65	0,00
	SB	0,98	0,47	47,96	0,21	2,07	1,86	Múltipla	0,95	-0,14	0,53
	CTC <sub>ef</sub>	1,84	0,62	33,70	0,52	2,72	2,20	Múltipla	2,04	-0,48	-0,73
	H+Al	7,16	1,42	19,83	4,65	9,92	5,27	7,30	7,26	-0,01	0,54
	Silte	138,93	26,36	16,97	80,60	183,30	102,70	128,00	135,60	0,19	-0,24
	Argila	262,08	86,54	33,02	112,00	404,80	292,80	324,80	258,40	-1,07	-0,16
Conceição do Almeida	Ca	0,50	0,40	80,00	0,02	1,67	1,65	0,32	0,36	0,57	1,20
	Mg	0,58	0,24	41,38	0,14	1,16	1,02	0,50	0,54	-0,67	0,20
	K	0,05	0,05	100,00	0,01	0,20	0,19	0,01	0,04	0,81	1,20
	C	3,78	0,93	24,60	0,33	7,84	7,51	Múltipla	3,71	6,01	0,58
	Al	1,13	0,37	32,74	0,20	1,71	1,51	1,22	1,22	-0,43	-0,62
	pH	4,88	0,20	4,10	4,50	5,30	0,80	4,80	4,80	-0,40	0,41
	SB	1,22	0,59	48,36	0,31	2,71	2,40	Múltipla	1,08	-0,03	0,79
	CTC <sub>ef</sub>	2,29	0,51	22,27	0,00	3,91	3,91	Múltipla	2,34	9,73	-1,84
	H+Al	4,82	0,72	14,94	3,30	6,99	3,69	4,64	4,79	0,24	0,17
	Silte	123,70	24,56	19,85	71,60	168,70	87,10	Múltipla	122,60	-0,90	0,03
	Argila	430,77	60,03	13,94	282,00	564,80	282,80	470,40	435,20	-0,33	-0,38

Unidades utilizadas: Ca, Mg, K, Al, SB, CTC<sub>EFET.</sub>, Ca+Mg, H+Al – cmolc dm<sup>-3</sup>. C, silte e argila – g kg<sup>-1</sup>

Tabela 52. Estatísticas descritiva dos metais das amostras de solo da camada subsuperficial

		X	S	C.V.	Valor Mínimo	Valor Máximo	Amplitude	Moda	Mediana	Curtose	Assimetria	
Cruz das Almas	Fe	35,88	2,09	5,82	30,15	39,15	9,00	Múltipla	36,49	1,78	-1,07	
	Cu	6,40	2,35	36,72	2,56	10,55	7,99	Múltipla	6,37	-0,76	0,15	
	Zn	42,34	3,17	7,49	36,39	50,71	14,32	Múltipla	42,49	1,43	0,64	
	Mn	179,22	13,27	7,40	157,89	208,12	50,24	Múltipla	175,88	-0,28	0,55	
	Pb	12,13	1,54	12,70	8,06	14,19	6,13	Múltipla	12,35	1,15	-1,01	
	Co	7,32	0,73	9,97	5,94	8,28	2,35	Múltipla	7,51	-0,81	-0,53	
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	3484,80	316,59	9,08	2840,17	4065,06	1224,89	Múltipla	3437,62	-0,05	0,20	
	Mo	2,70	1,55	57,41	0,65	5,76	5,11	Múltipla	2,24	-0,17	0,68	
	Ni	15,03	6,81	45,31	6,13	29,45	23,32	Múltipla	13,38	-0,30	0,78	
	Cr	50,47	3,44	6,82	43,91	55,74	11,84	Múltipla	50,41	-1,08	-0,24	
	Al <sub>PT</sub>	100,64	10,56	10,49	76,93	113,18	36,25	Múltipla	103,77	-0,22	-0,86	
Santo Antonio de Jesus	Fe	28,99	5,73	19,77	20,83	40,26	19,43	Múltipla	27,65	-1,04	0,40	
	Cu	6,04	3,61	59,77	1,53	15,81	14,28	Múltipla	6,05	2,03	1,08	
	Zn	30,27	7,90	26,10	17,25	40,39	23,14	Múltipla	29,13	-1,42	-0,20	
	Mn	135,98	19,34	14,22	104,62	175,37	70,75	Múltipla	132,55	-0,30	0,37	
	Pb	9,55	3,50	36,65	5,81	23,06	17,24	Múltipla	8,96	12,69	3,23	
	Co	7,95	0,84	10,57	6,07	9,03	2,96	Múltipla	7,98	-0,27	-0,61	
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	4811,36	759,89	15,79	3713,06	6767,06	3054,00	Múltipla	4655,06	0,87	0,81	
	Mo	3,97	1,34	33,75	1,74	5,79	4,05	Múltipla	4,12	-0,65	-0,48	
	Ni	21,51	8,13	37,80	9,35	38,81	29,46	Múltipla	19,85	-0,04	0,62	
	Cr	68,72	15,29	22,23	40,65	90,47	49,82	Múltipla	70,88	-1,09	-0,45	
	Al <sub>PT</sub>	127,21	29,45	23,15	89,87	186,81	176,09	Múltipla	118,86	-0,35	0,88	
Amélia Rodrigues	Fe	10,02	4,78	47,70	3,94	22,33	18,39	Múltipla	9,15	1,64	1,24	
	Cu	6,31	3,26	51,66	3,12	17,00	13,88	4,17	5,73	6,41	2,18	
	Zn	26,03	6,46	24,82	13,46	34,79	21,33	Múltipla	27,22	-0,97	-0,39	
	Mn	131,19	29,18	22,24	48,61	179,85	131,24	Múltipla	137,24	2,11	-1,05	
	Pb	10,13	3,02	29,81	4,39	15,15	10,76	Múltipla	10,41	-0,87	-0,34	
	Co	7,28	1,64	22,53	2,89	9,81	6,92	Múltipla	7,50	1,17	-0,85	
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	3647,44	976,69	26,78	1477,20	5485,06	4007,86	Múltipla	3693,89	0,28	-0,24	
	Mo	2,02	0,73	36,14	1,35	3,63	2,28	Múltipla	1,81	3,30	1,71	
	Ni	12,46	6,35	50,96	4,48	28,33	23,85	Múltipla	11,14	0,85	0,91	
	Cr	41,74	8,94	21,42	28,27	58,23	29,96	Múltipla	43,50	-0,80	0,07	
	Al <sub>PT</sub>	87,77	19,99	22,78	47,67	114,57	66,90	Múltipla	89,49	-1,01	-0,31	
Conceição do Almeida	Fe	26,26	2,77	10,55	17,53	31,50	13,97	Múltipla	26,60	0,52	-0,45	
	Cu	6,29	2,66	42,29	1,05	14,83	13,78	2,89	6,57	0,20	0,26	
	Zn	31,57	5,12	16,22	14,63	43,60	28,97	Múltipla	32,01	0,72	-0,45	
	Mn	134,26	27,90	20,78	70,07	203,04	132,97	Múltipla	127,28	-0,42	0,31	
	Pb	12,48	2,76	22,12	6,38	18,94	12,56	Múltipla	12,39	-0,09	0,24	
	Co	8,26	1,78	21,55	3,76	12,23	8,47	Múltipla	8,25	-0,42	0,14	
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ti	3688,56	929,41	25,20	1353,03	5777,00	4423,97	Múltipla	3582,99	-0,54	0,11	
	Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ni	17,25	8,07	46,78	4,88	36,38	31,50	Múltipla	15,14	-0,79	0,40	
	Cr	51,90	7,26	14,00	29,14	66,18	37,04	43,73	53,84	0,84	-0,82	
	Al <sub>PT</sub>	110,55	26,51	23,98	40,99	206,91	165,92	104,20	109,35	3,64	1,03	

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Mn, Ni e Ti – mg kg<sup>-1</sup>. Fe e Al<sub>PT</sub> – g kg<sup>-1</sup>



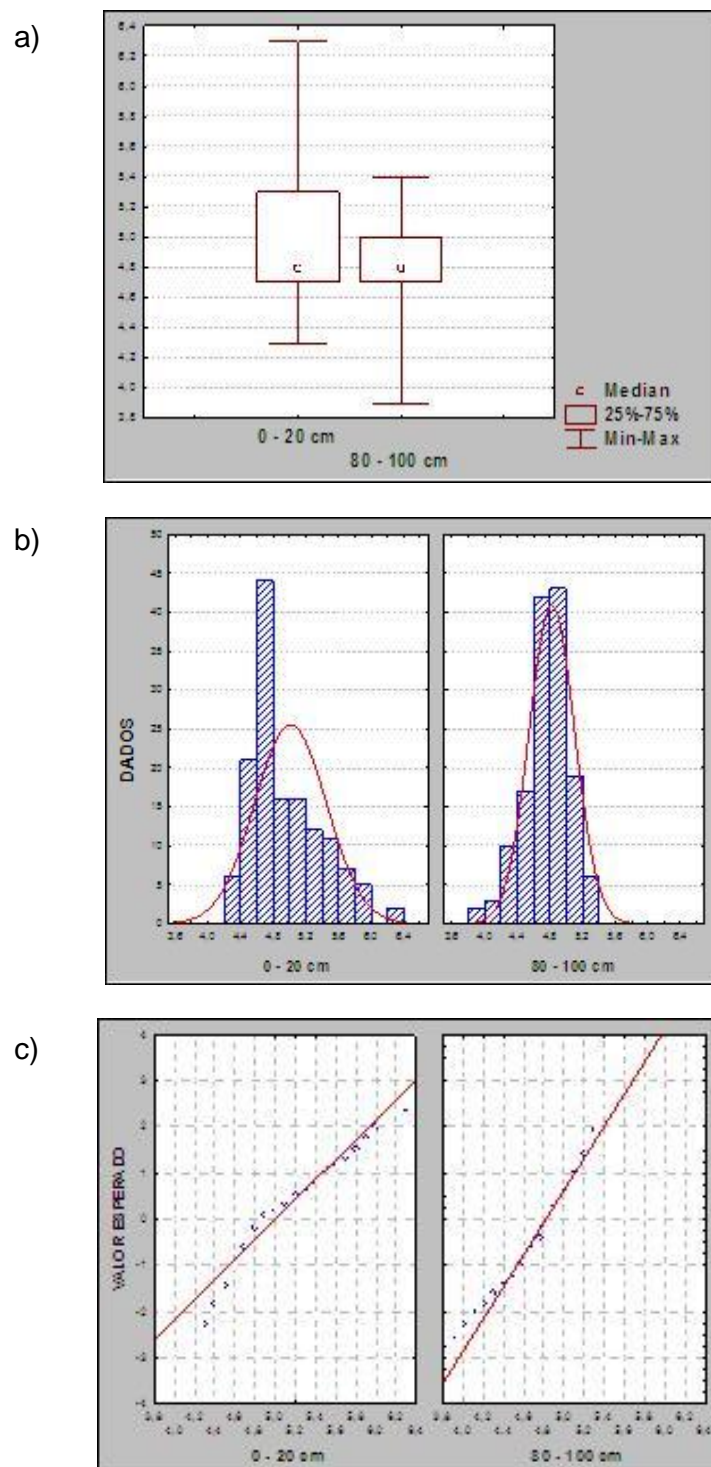


## APÊNDICE B – Índice de Geoacumulação

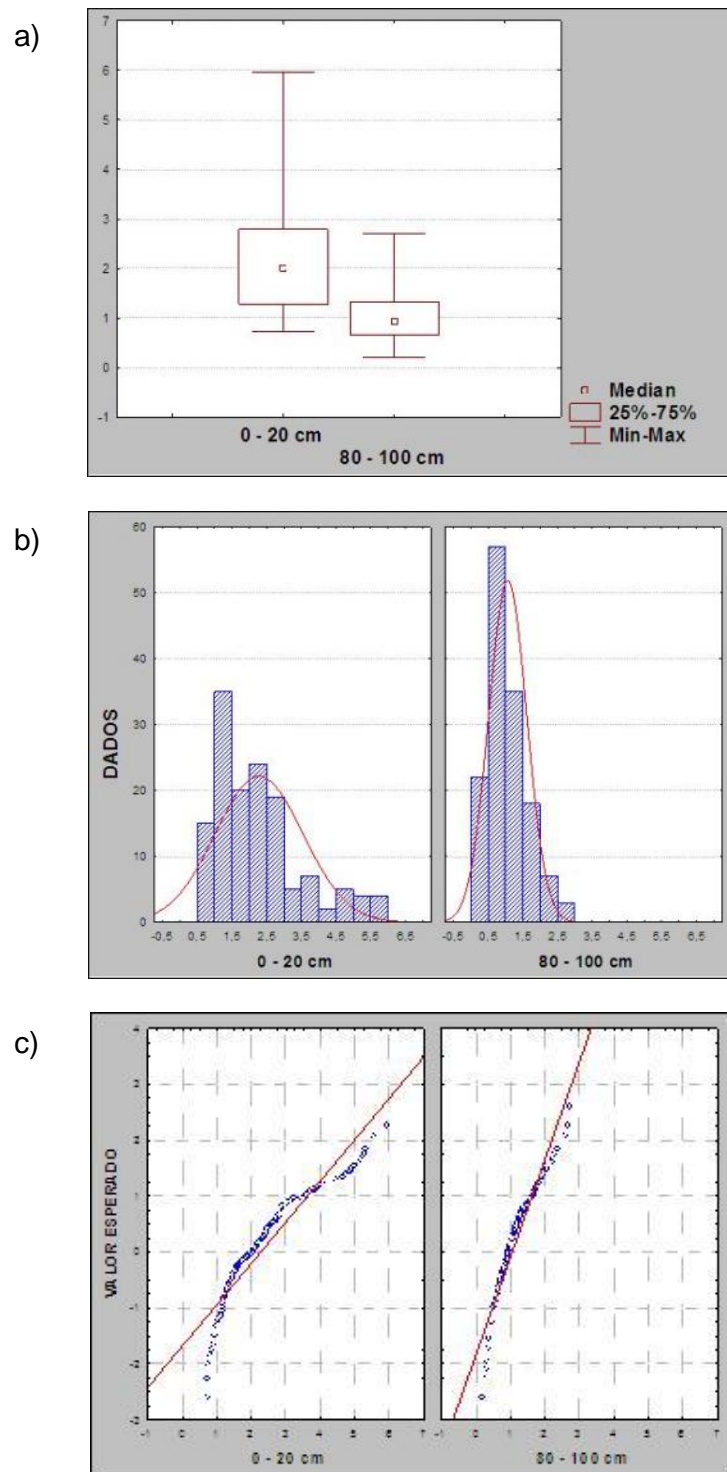
Tabela 53. Índice de geoacumulação ( $I_{GEO}$ ) dos metais em superfície

Amostra	Co	Mo	Mn	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
A1 / Cruz	0	0	1	0	-	0	0	0
A2/ Cruz	0	-	0	0	0	0	0	0
A3/ Cruz	0	-	0	0	0	0	-	0
A4/ Cruz	0	0	0	0	1	0	0	0
A5/ Cruz	0	0	0	0	0	0	-	0
A6/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A7/ Cruz	0	1	0	0	0	0	0	0
A8/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A9/ Cruz	0	0	0	0	-	0	0	0
A10/ Cruz	0	-	0	0	0	0	0	0
A11/ Cruz	0	0	0	0	1	0	0	0
A12/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A13/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A14/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A15/ Cruz	0	0	0	0	0	0	0	0
A16/ Cruz	0	0	0	0	1	0	-	0
A17/ Cruz	0	-	0	0	0	0	-	0
A18/ Cruz	0	0	0	0	-	0	0	0
A19/ Cruz	0	-	0	0	0	0	-	0
A20/ Cruz	0	-	1	0	1	0	0	0
A1 / Saj	0	1	0	0	0	0	0	0
A2 / Saj	0	0	0	0	1	0	0	0
A3 / Saj	0	0	0	0	0	0	0	0
A4 / Saj	0	-	0	0	-	0	0	0
A5 / Saj	0	0	0	1	0	0	0	0
A6 / Saj	0	-	0	0	0	0	0	0
A7 / Saj	0	1	0	0	0	0	0	0
A8 / Saj	0	-	0	0	1	0	0	0
A9 / Saj	0	-	0	0	1	0	-	0
A10 / Saj	0	0	0	0	0	0	0	0
A11 / Saj	0	0	0	0	0	0	0	0
A12 / Saj	0	0	0	0	-	0	0	1
A13 / Saj	0	-	0	0	0	0	0	0
A14 / Saj	0	0	0	0	0	0	0	0
A15 / Saj	0	0	0	0	0	0	0	0
A16 / Saj	0	-	0	0	0	0	0	0
A17 / Saj	0	-	0	0	-	0	-	0
A18 / Saj	0	0	0	0	-	0	1	0
A19 / Saj	0	0	0	0	-	0	0	0
A20 / Saj	0	1	0	0	0	0	0	0
A1 / RS	0	1	0	1	2	0	0	0
A2 / RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A3 / RS	0	0	0	1	2	0	0	0
A4 / RS	0	0	0	1	2	0	0	0
A5 / RS	0	0	0	0	1	0	0	0
A6 / RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A7 / RS	0	1	0	1	2	0	0	0
A8 / RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A9 / RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A10/RS	0	0	1	1	2	0	0	0
A11/RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A12/RS	0	-	0	1	1	0	0	1
A13/RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A14/RS	0	0	0	1	1	0	-	0
A15/RS	0	0	0	1	1	0	-	0
A16/RS	0	0	0	1	1	0	-	0
A17/RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A18/RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A19/RS	0	0	0	1	1	0	0	0
A20/RS	1	0	0	1	1	0	0	0
A11/ Alm	0	1	0	0	0	0	0	0
A21/Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A31/Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A41/Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A51/ Alm	0	-	0	0	-	0	-	0
A61/ Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A71 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A81 / Alm	0	0	0	0	0	0	-	0
A91 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A12 / Alm	0	-	1	0	0	0	0	0
A22/ Alm	0	0	0	2	0	0	0	0
A32 / Alm	1	-	1	0	0	0	0	0
A42 / Alm	1	0	1	0	1	0	0	0
A52 / Alm	0	-	1	0	1	0	0	0
A62 / Alm	1	-	1	0	0	0	0	0
A72 / Alm	0	-	0	0	0	0	-	0
A82 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A92 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A13 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A23 /Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A33 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A43 /Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A53 / Alm	0	0	0	0	1	0	0	0
A63 / Alm	0	-	0	0	1	0	-	0
A73 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A83 / Alm	0	0	0	0	-	0	0	0
A93 / Alm	0	0	0	0	1	0	-	0
A14 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A24 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A34 / Alm	0	0	0	0	1	0	0	0
A44 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A54 / Alm	0	0	1	0	-	0	0	0
A64 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A74 / Alm	0	-	0	0	-	0	-	0
A84 / Alm	0	-	0	0	-	0	0	0
A94 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A15 / Alm	0	-	0	0	0	0	-	0
A25 / Alm	0	-	0	1	0	0	0	0
A35 / Alm	0	0	0	0	1	0	0	0
A45 / Alm	0	-	1	0	1	0	-	0
A55 / Alm	0	-	0	0	1	0	-	0
A65 / Alm	0	-	1	0	1	0	-	0
A75 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A85 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A95 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A16 / Alm	1	-	1	0	0	0	-	0
A26 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A36 / Alm	0	-	1	0	1	0	0	0
A46 / Alm	1	0	1	0	1	0	0	0
A56 / Alm	-	-	-	-	-	-	-	-
A66 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A76 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A86 / Alm	0	0	0	0	1	0	0	0
A96 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A17 / Alm	1	0	1	0	0	0	0	0
A27 / Alm	0	0	0	0	1	0	0	0
A37 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A47 / Alm	1	0	1	0	1	0	0	0
A57 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A67 / Alm	1	-	1	0	-	0	1	0
A77 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A87 / Alm	0	0	0	0	-	0	0	0
A97 / Alm	1	0	1	0	0	0	1	0
A18 / Alm	0	0	1	0	1	0	0	0
A28 / Alm	1	-	1	0	1	0	0	0
A38 / Alm	0	0	0	0	0	0	0	0
A48 /Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A58 / Alm	0	0	1	1	0	0	-	0
A68 / Alm	0	-	0	-	1	0	0	0
A78 /Alm	0	0	1	0	0	0	0	0
A88 / Alm	1	-	1	0	1	0	0	0
A98 / Alm	0	0	0	0	-	0	-	0
A19 / Alm	1	-	1	0	1	0	0	0
A29 / Alm	1	0	1	0	1	0	0	0
A39 / Alm	1	0	1	0	1	0	-	0
A49 / Alm	1	0	1	0	1	0	0	0
A59 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A69 / Alm	0	-	0	0	1	0	0	0
A79 / Alm	0	-	0	0	0	0	-	0
A89 / Alm	0	-	0	0	0	0	0	0
A99 / Alm	1	0	1	0	0	0	1	0

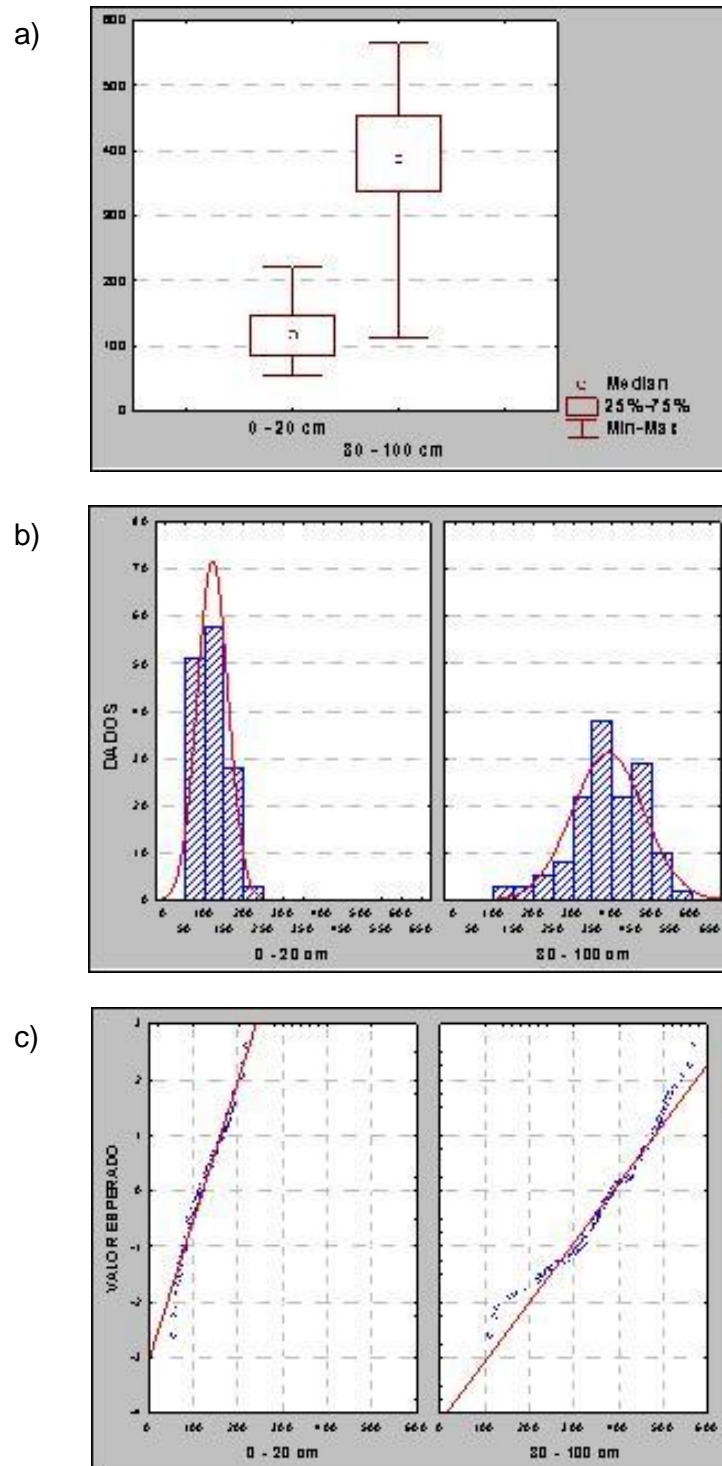
### APÊNDICE C – Box plot, histograma e reta de Henry



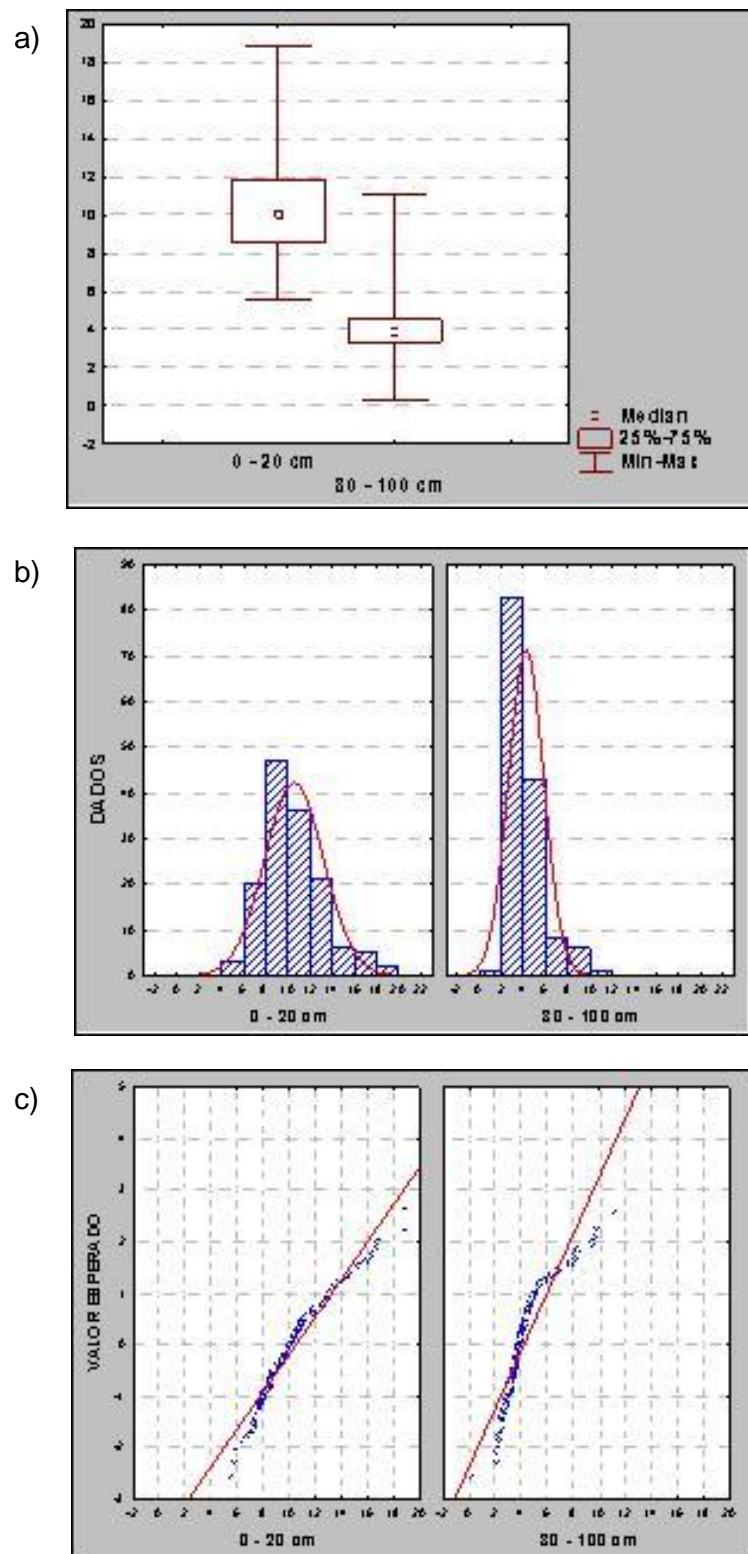
**Figura 23.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do pH, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



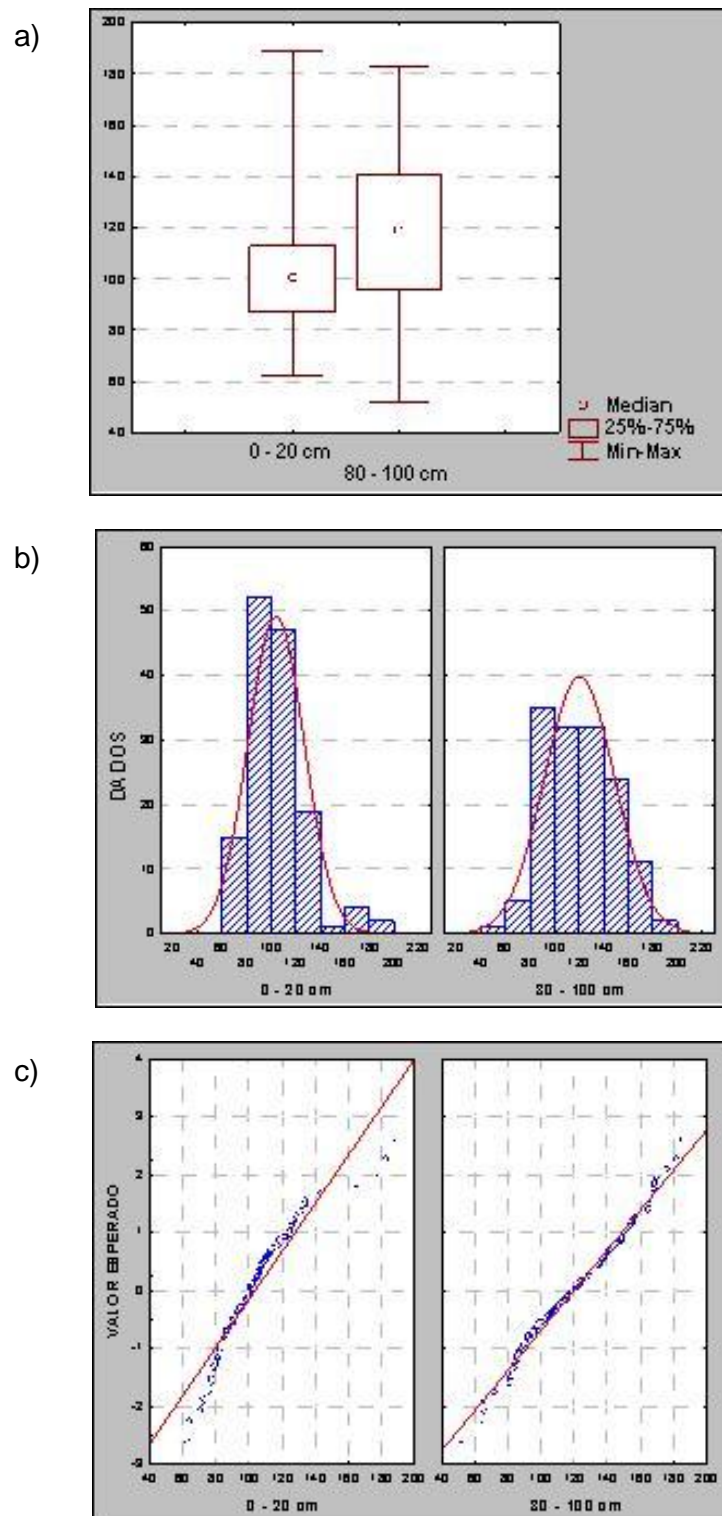
**Figura 24.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) da soma de bases, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



**Figura 25.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) da argila, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

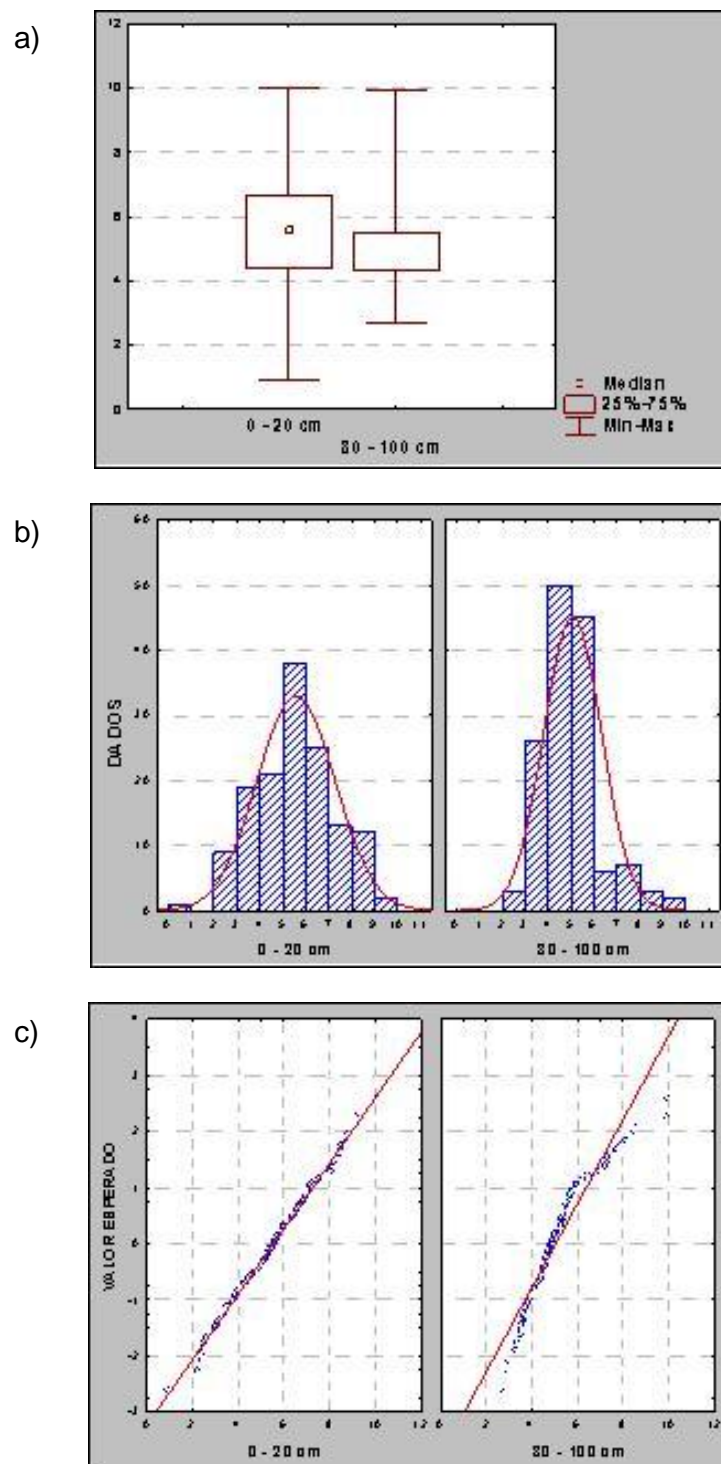


**Figura 26.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do carbono, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

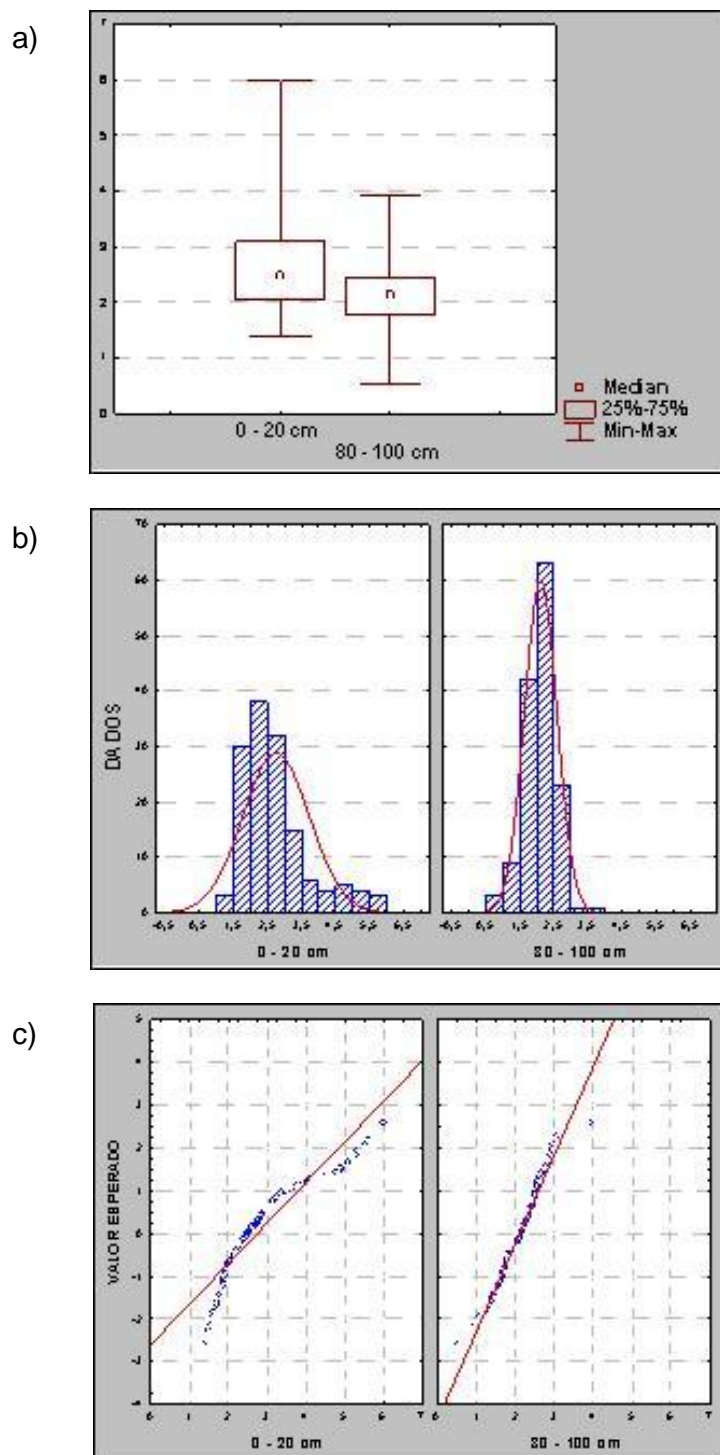


**Figura 27.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do silte, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



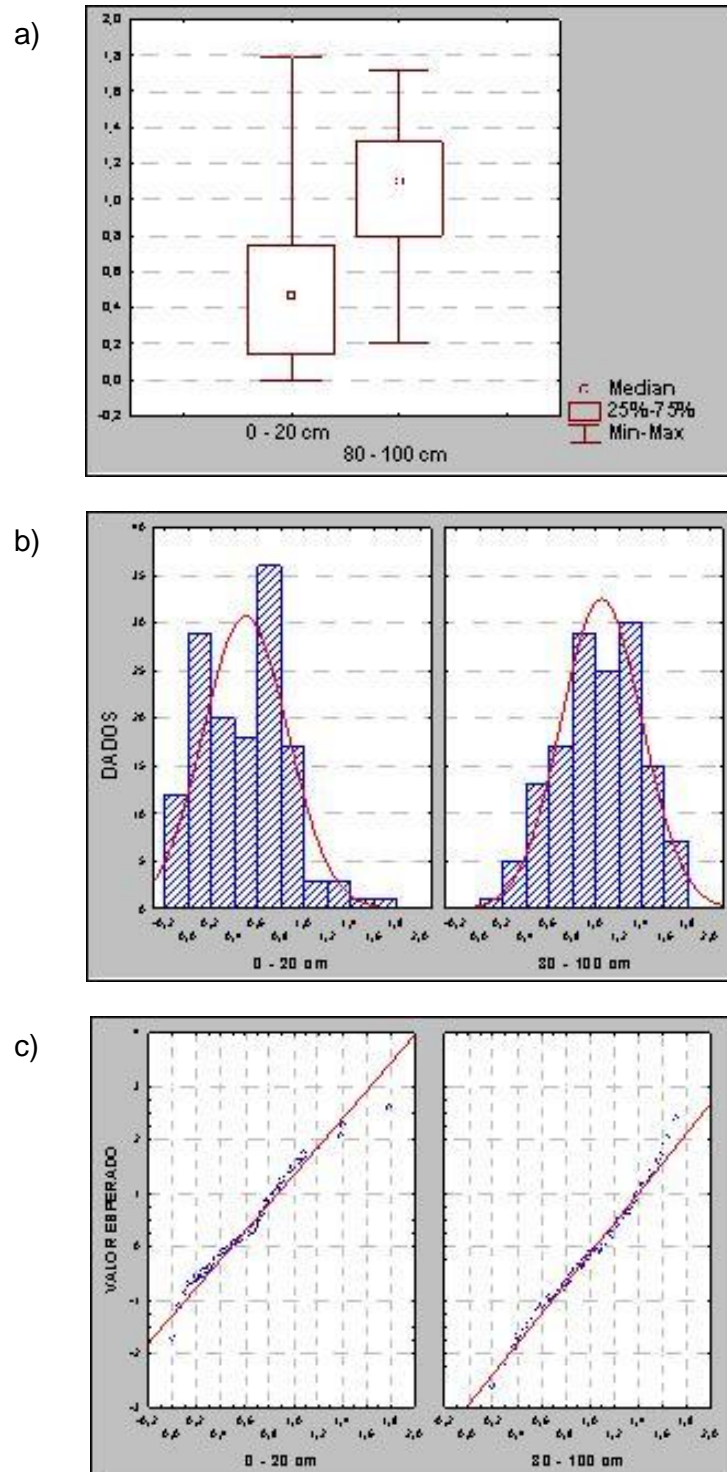


**Figura 28.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do H + Al, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

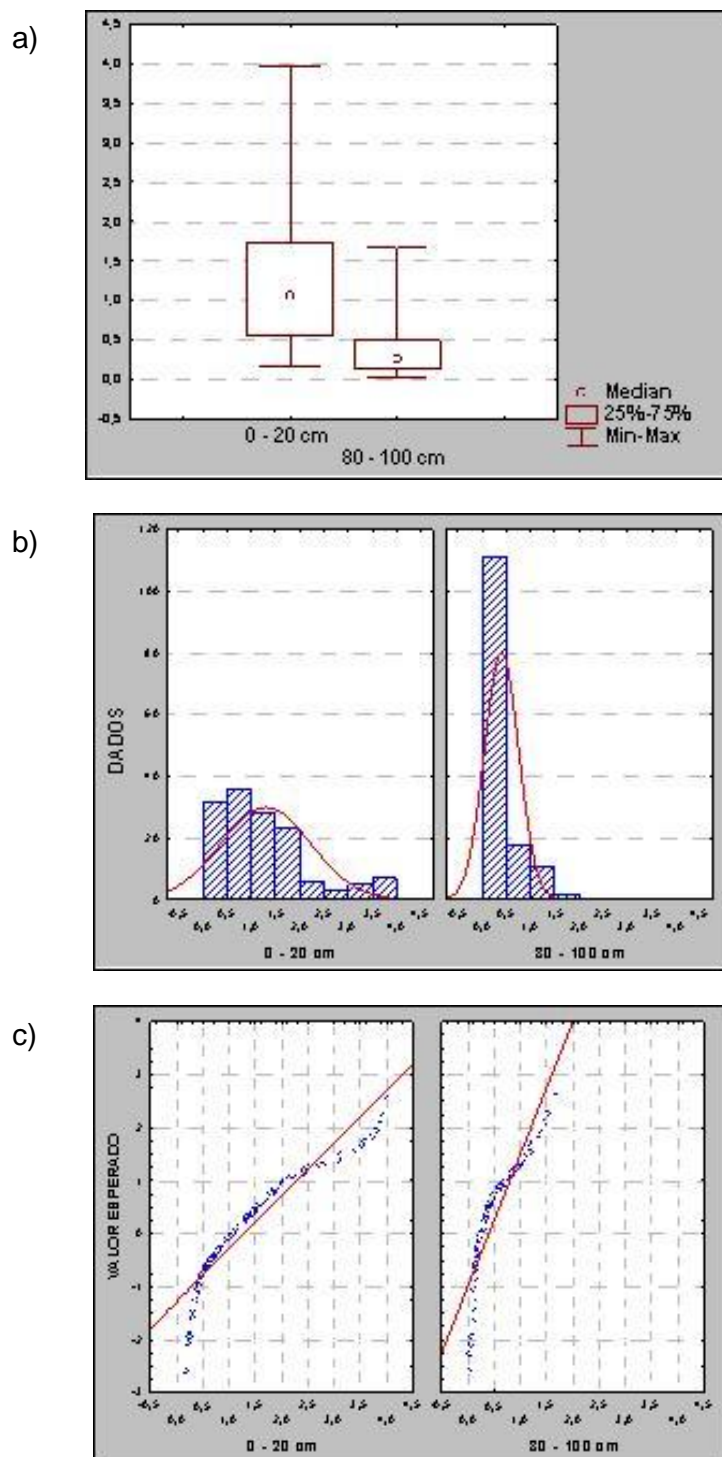


**Figura 29.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) da  $CTC_{EFETIVA}$ , respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

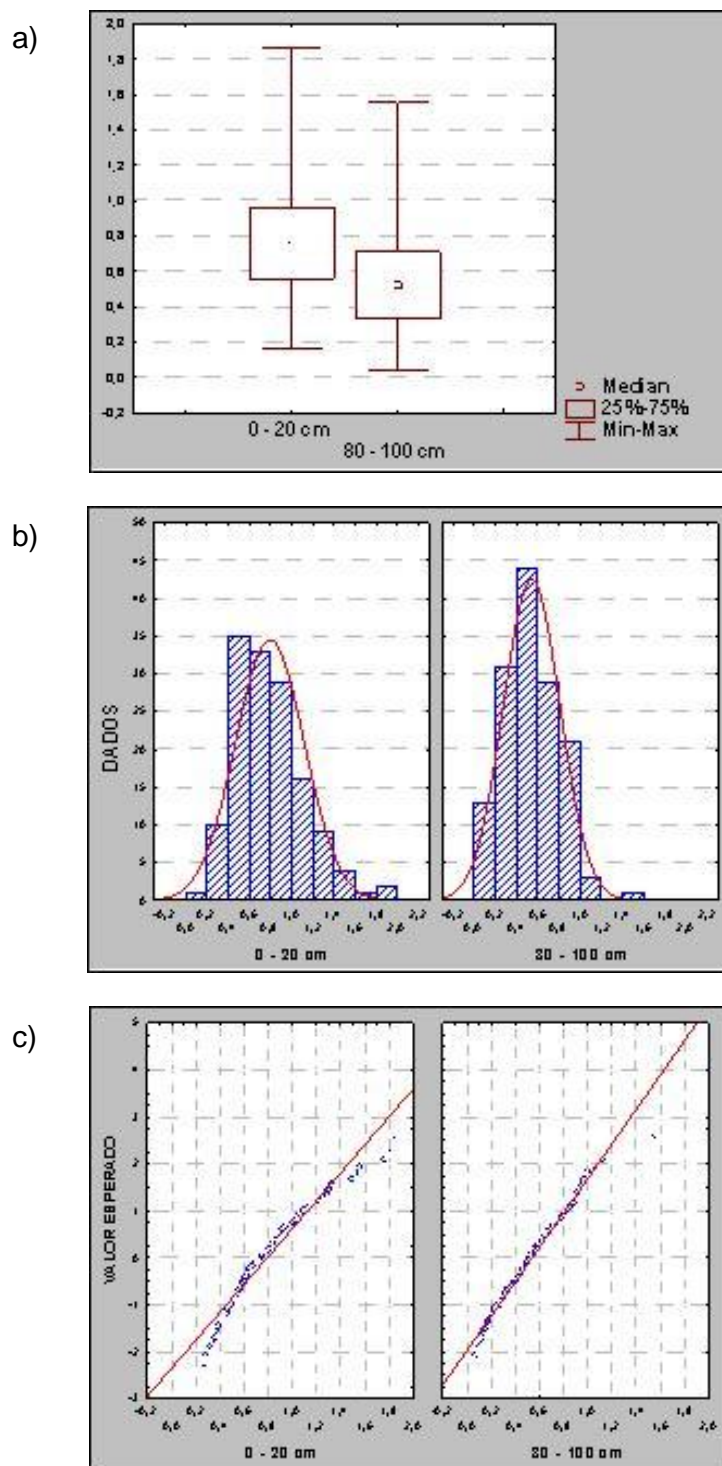




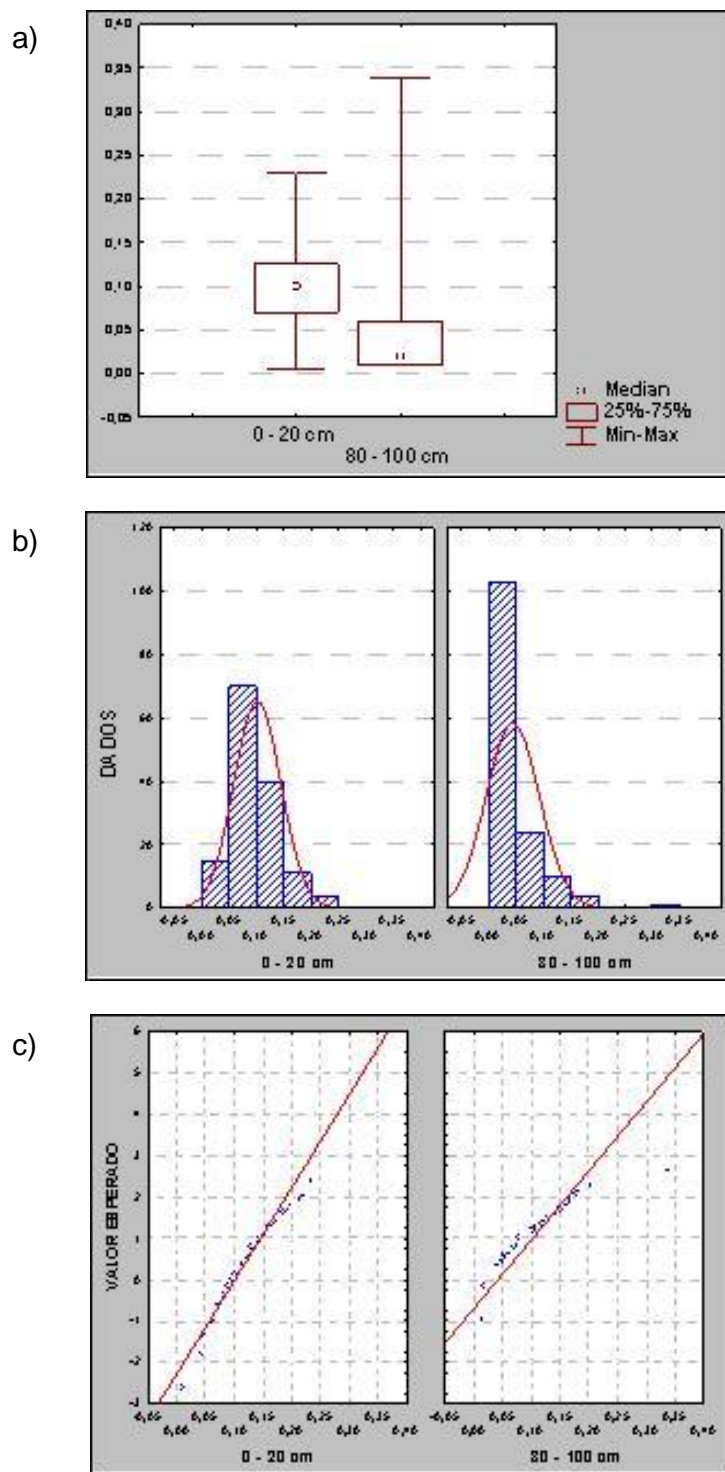
**Figura 30.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do alumínio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



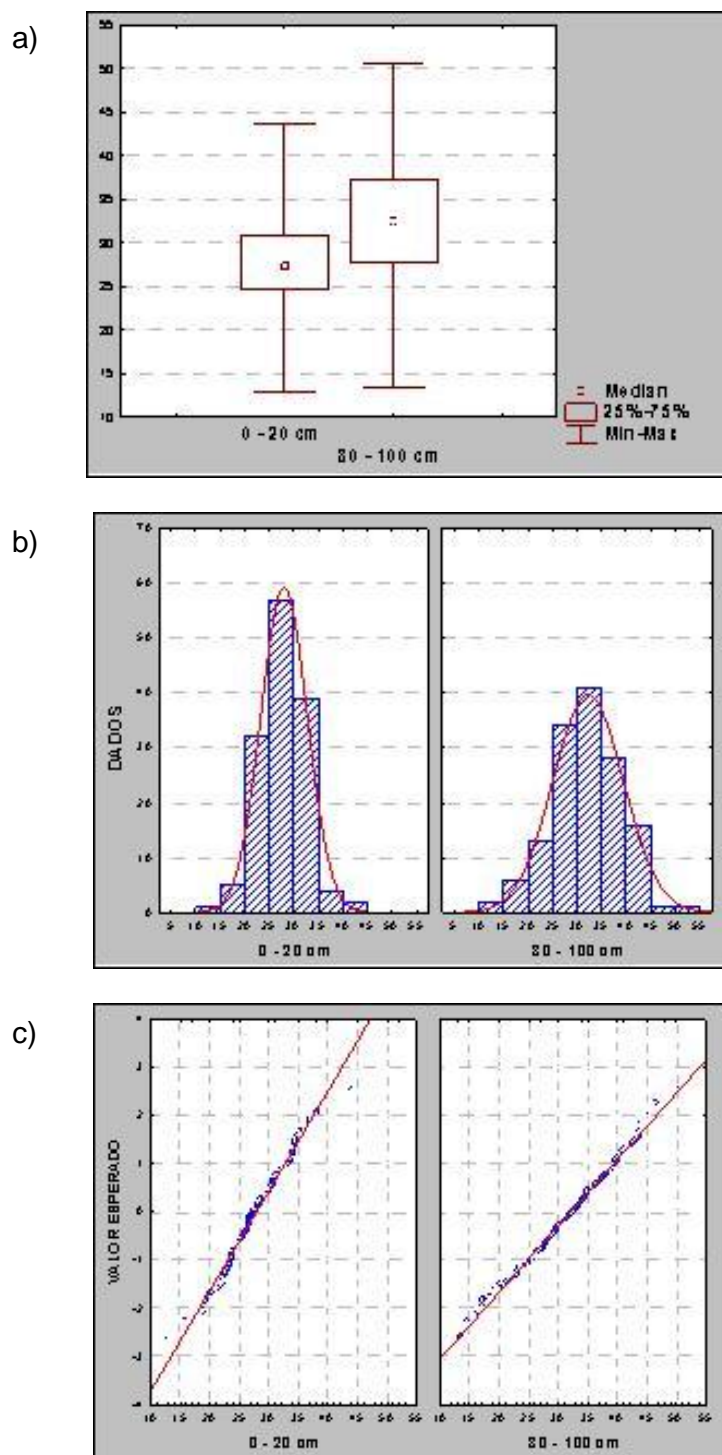
**Figura 31.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do cálcio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



**Figura 32.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do magnésio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

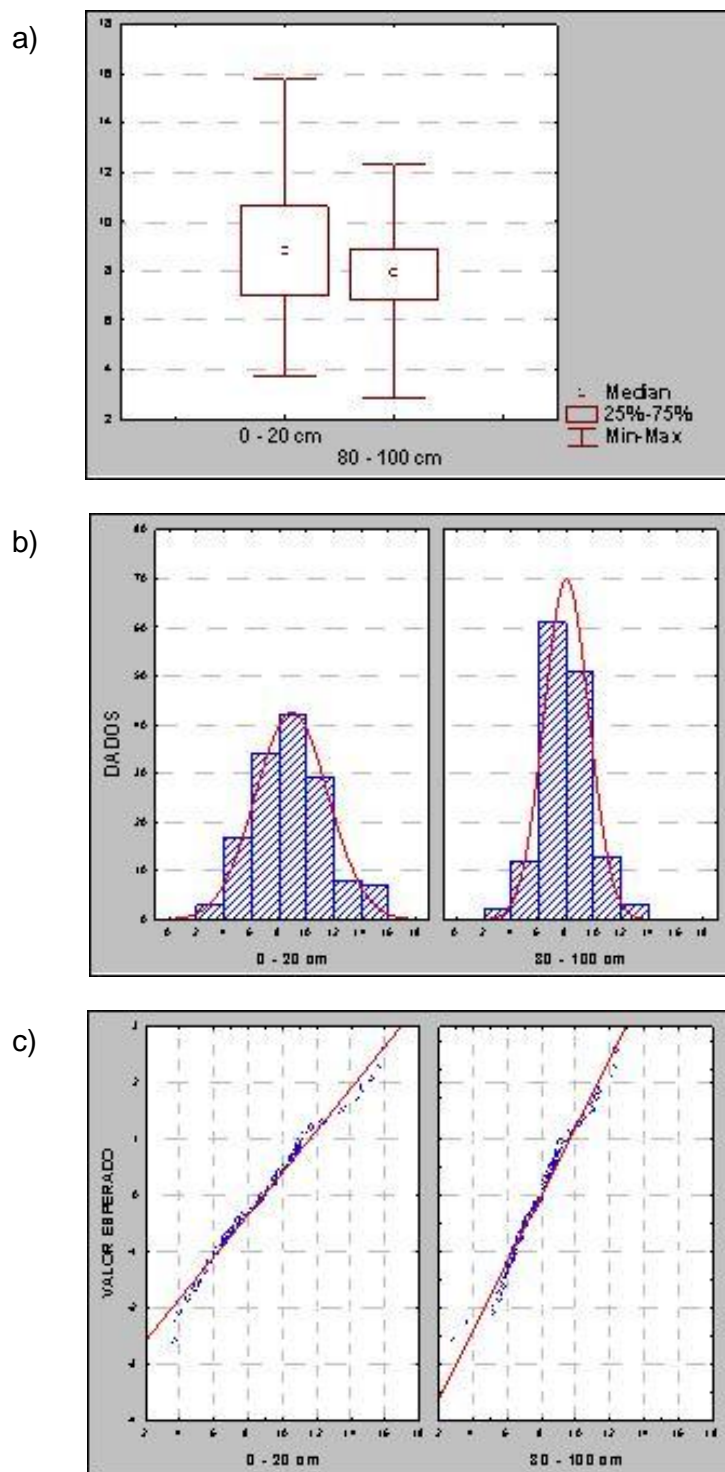


**Figura 33.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do potássio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

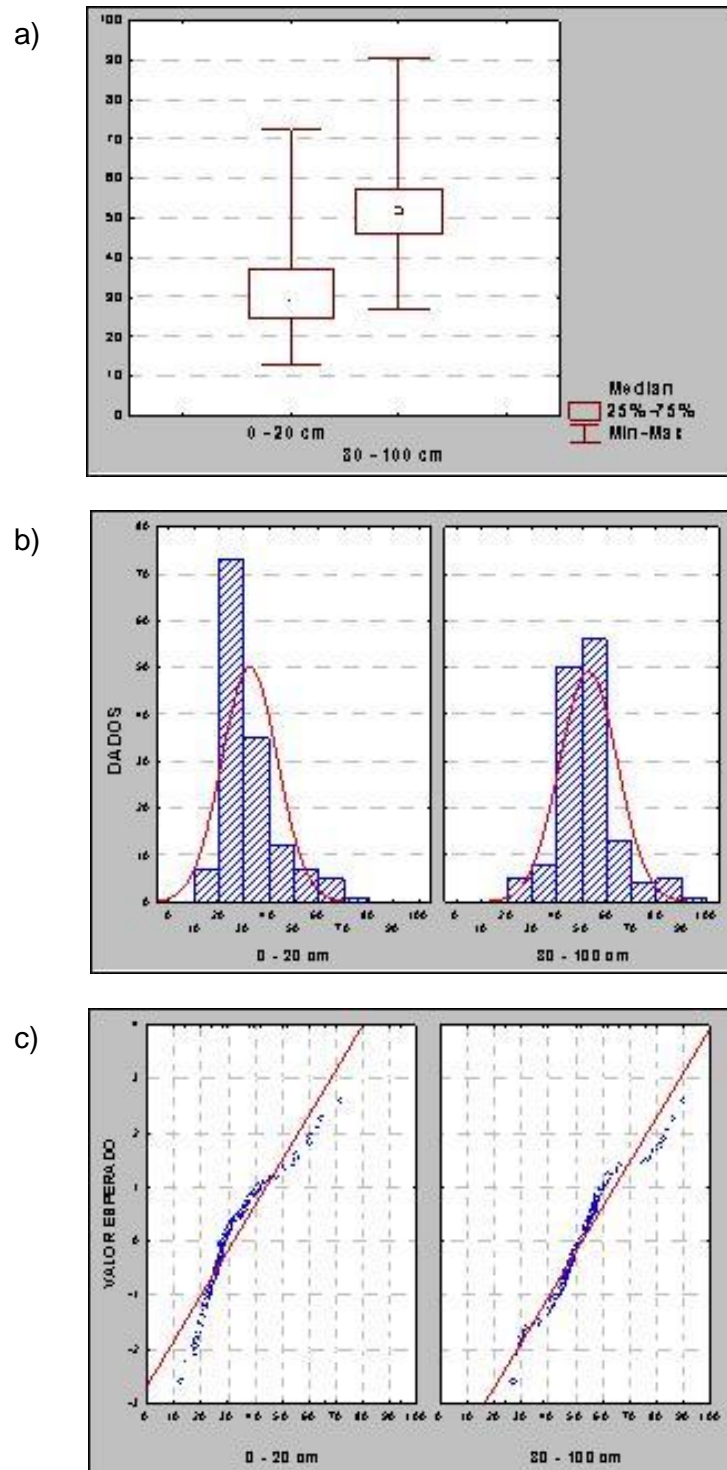


**Figura 34.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do zinco, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

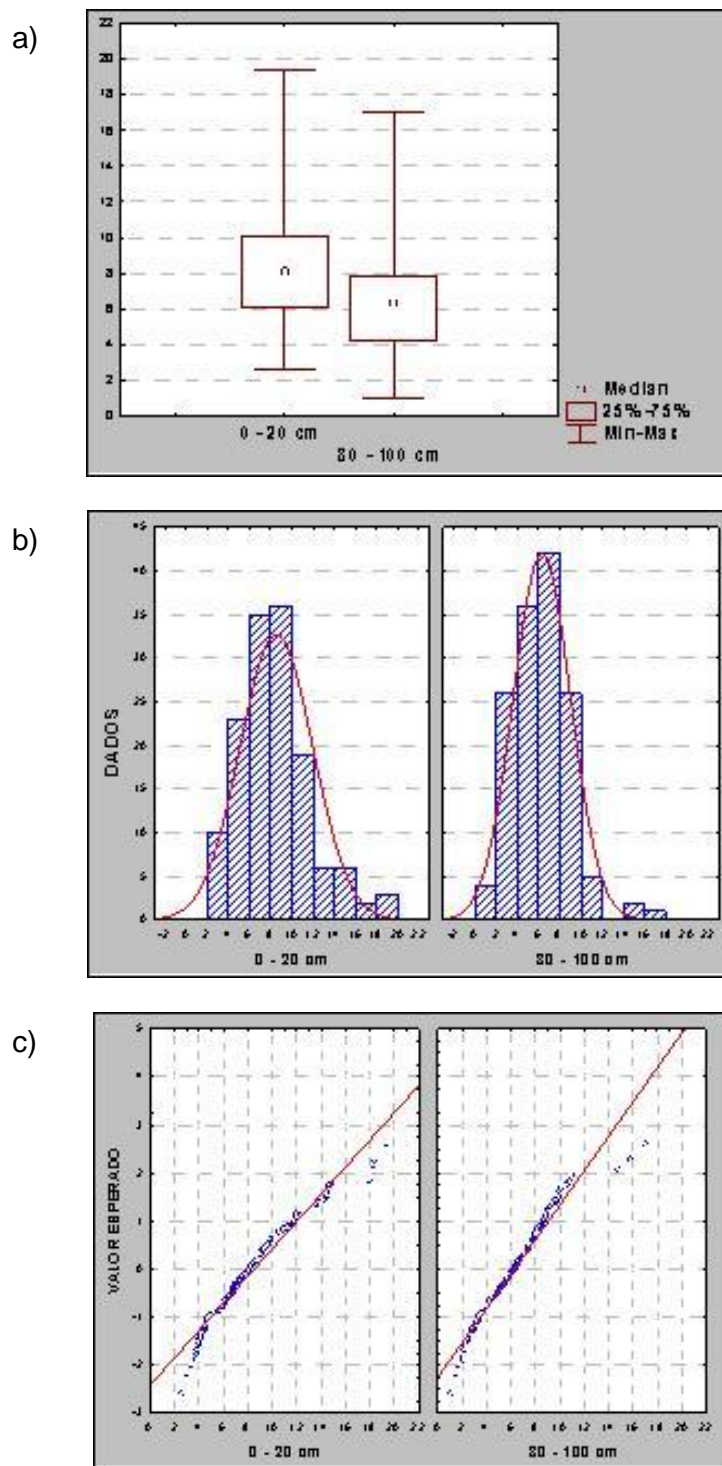




**Figura 35.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do cobalto, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

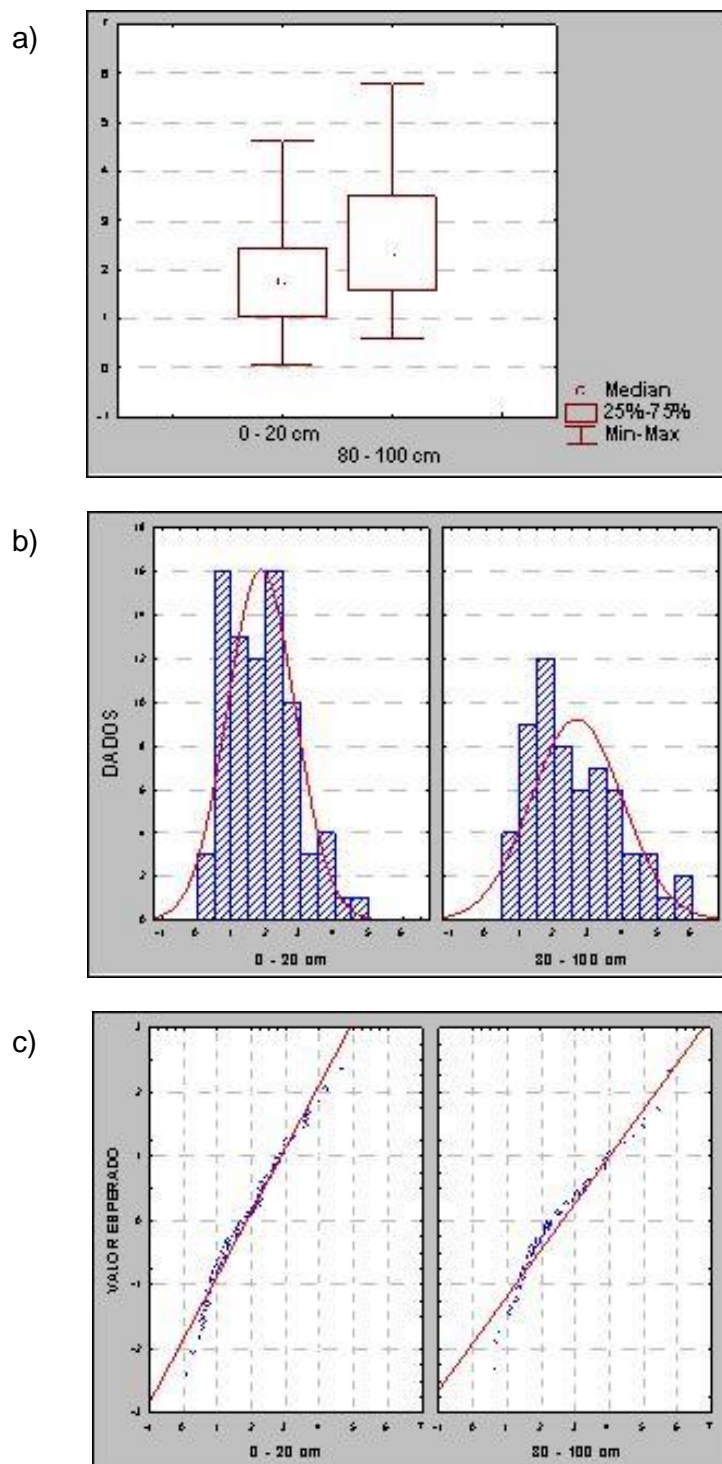


**Figura 36.** *Box plot* (a), *histograma* (b) e *reta de Henry* (c) do cromo, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

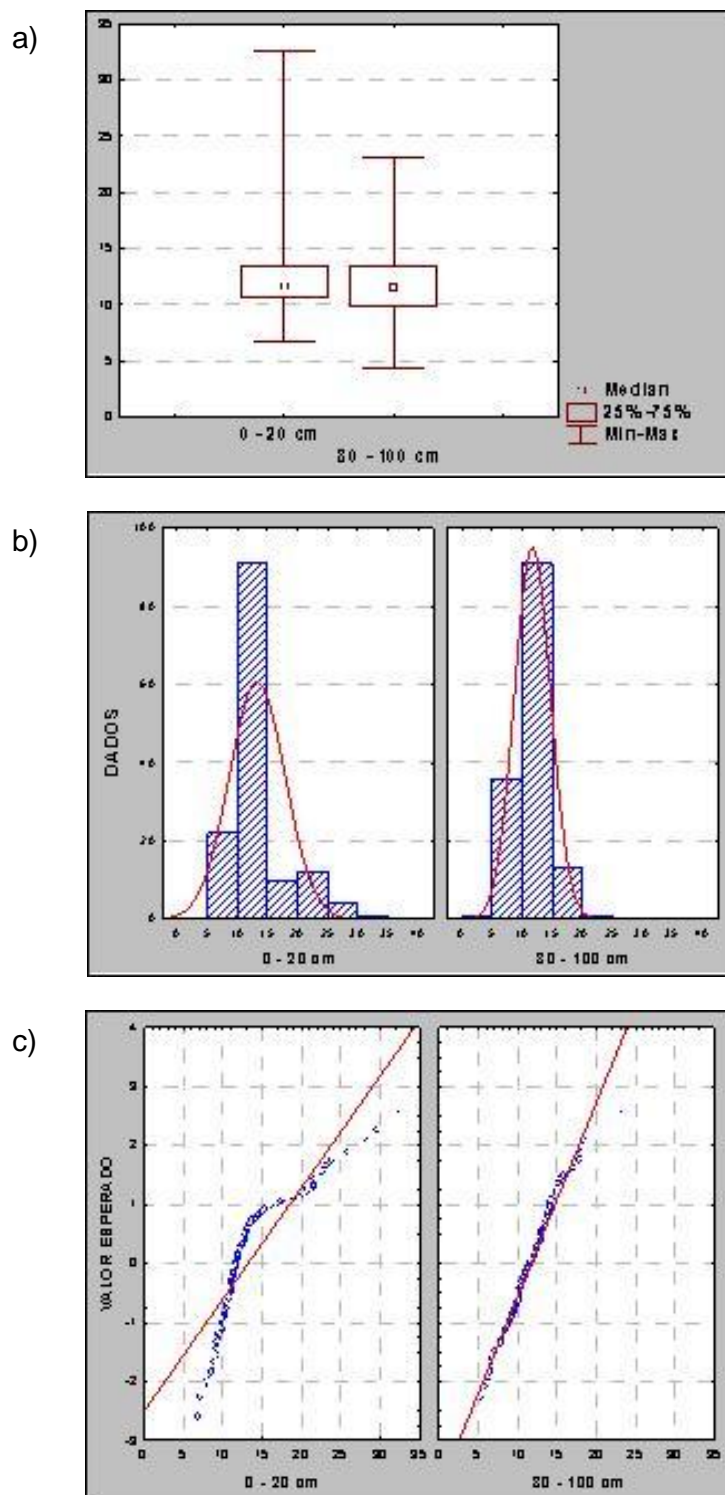


**Figura 37.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do cobre, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

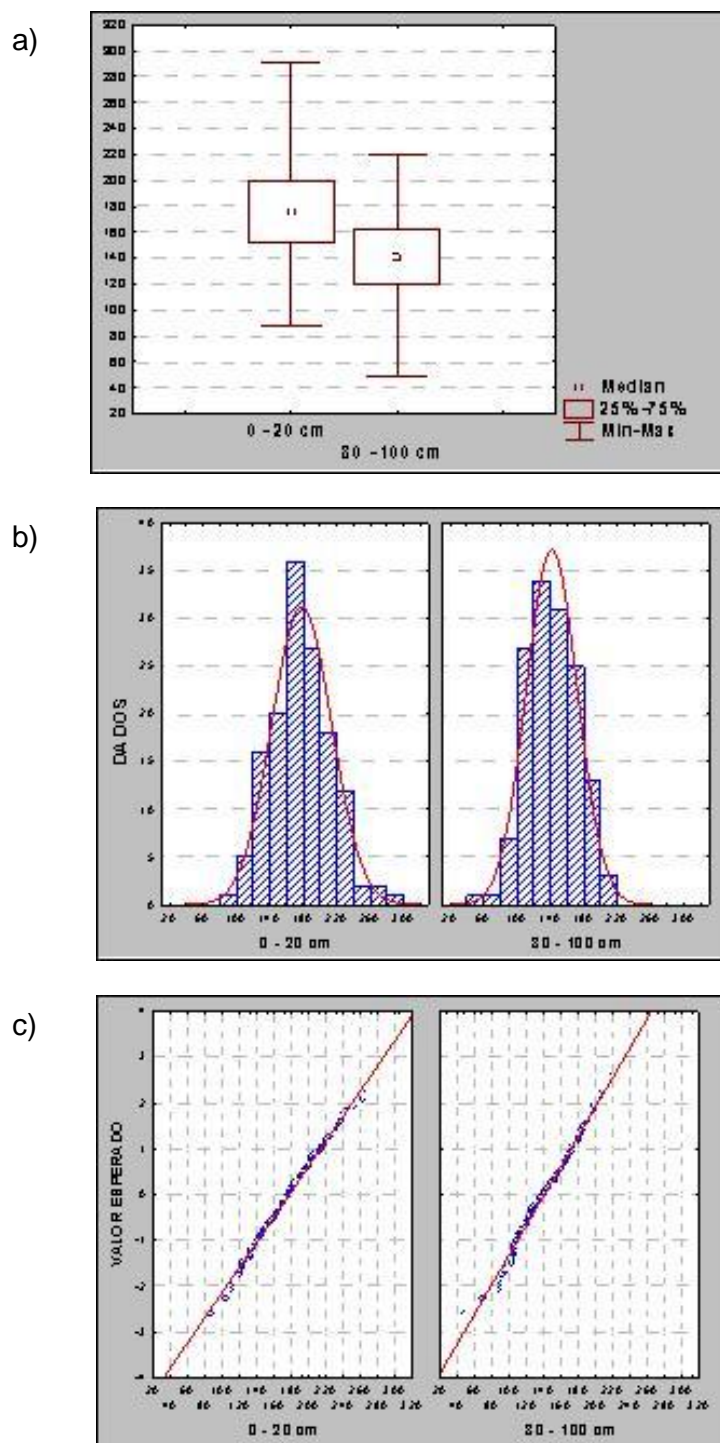




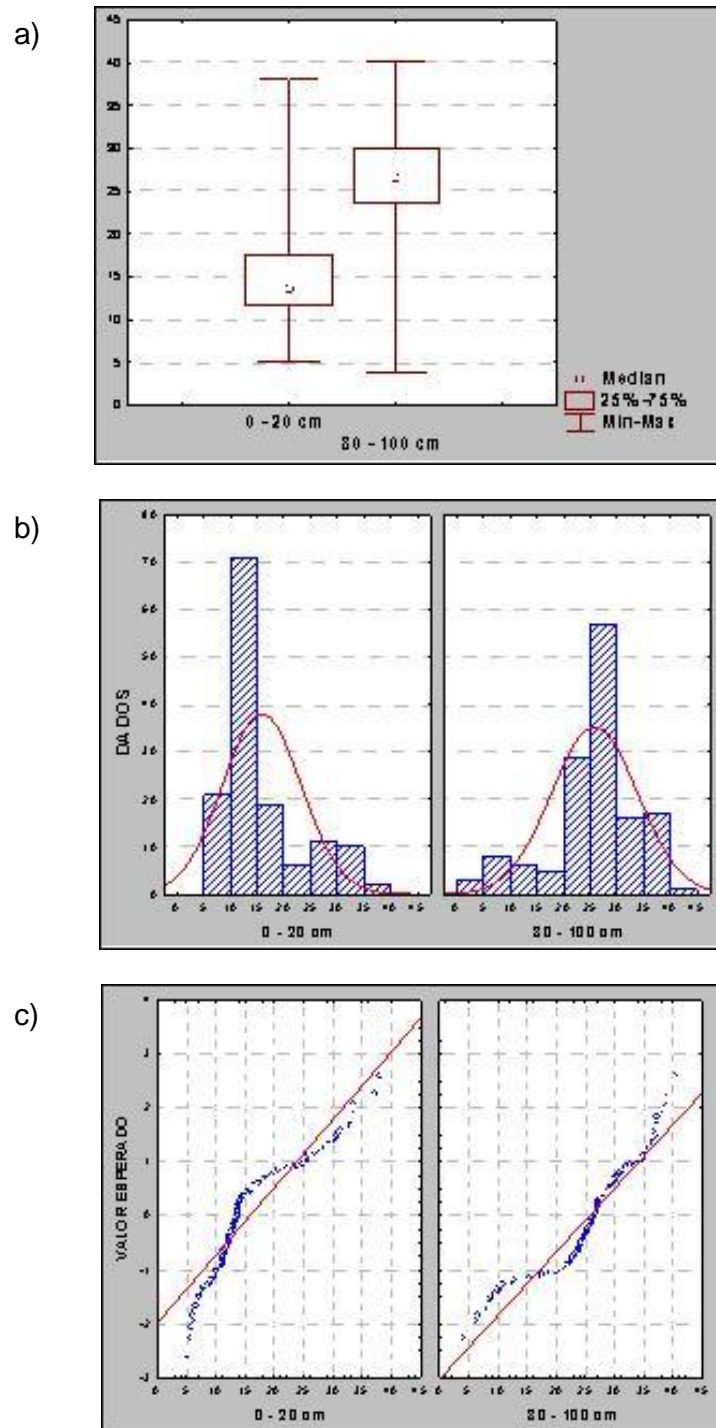
**Figura 38.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do molibdênio, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



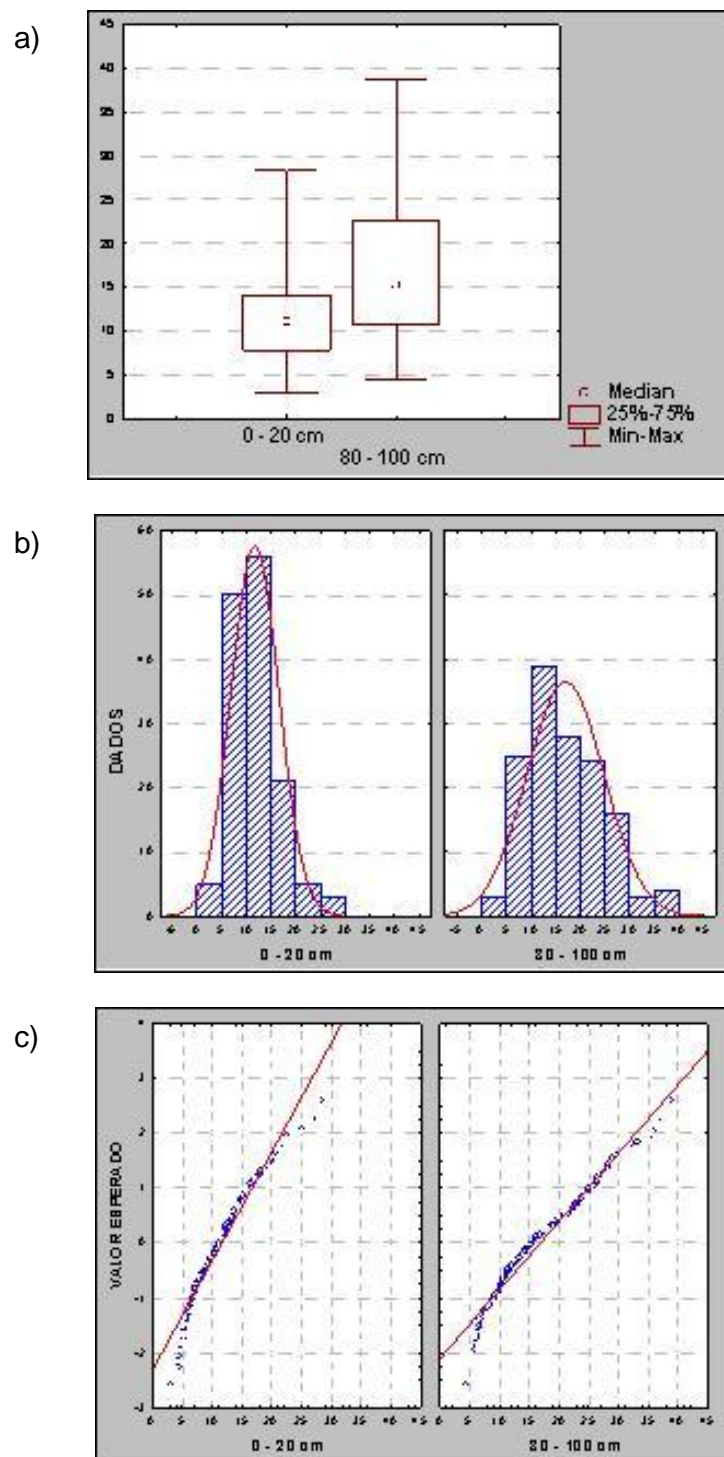
**Figura 39.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do chumbo, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



**Figura 40.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do manganês, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

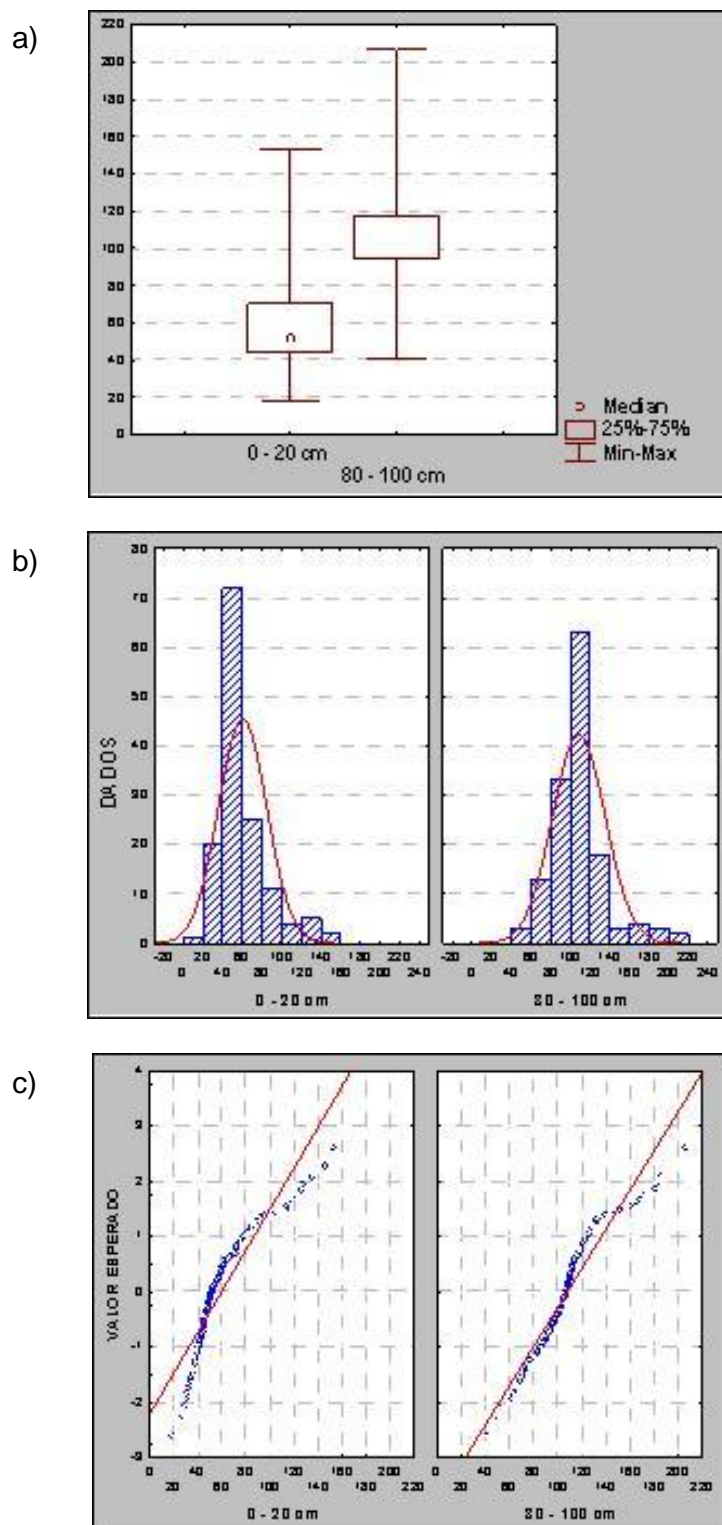


**Figura 41.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do ferro, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

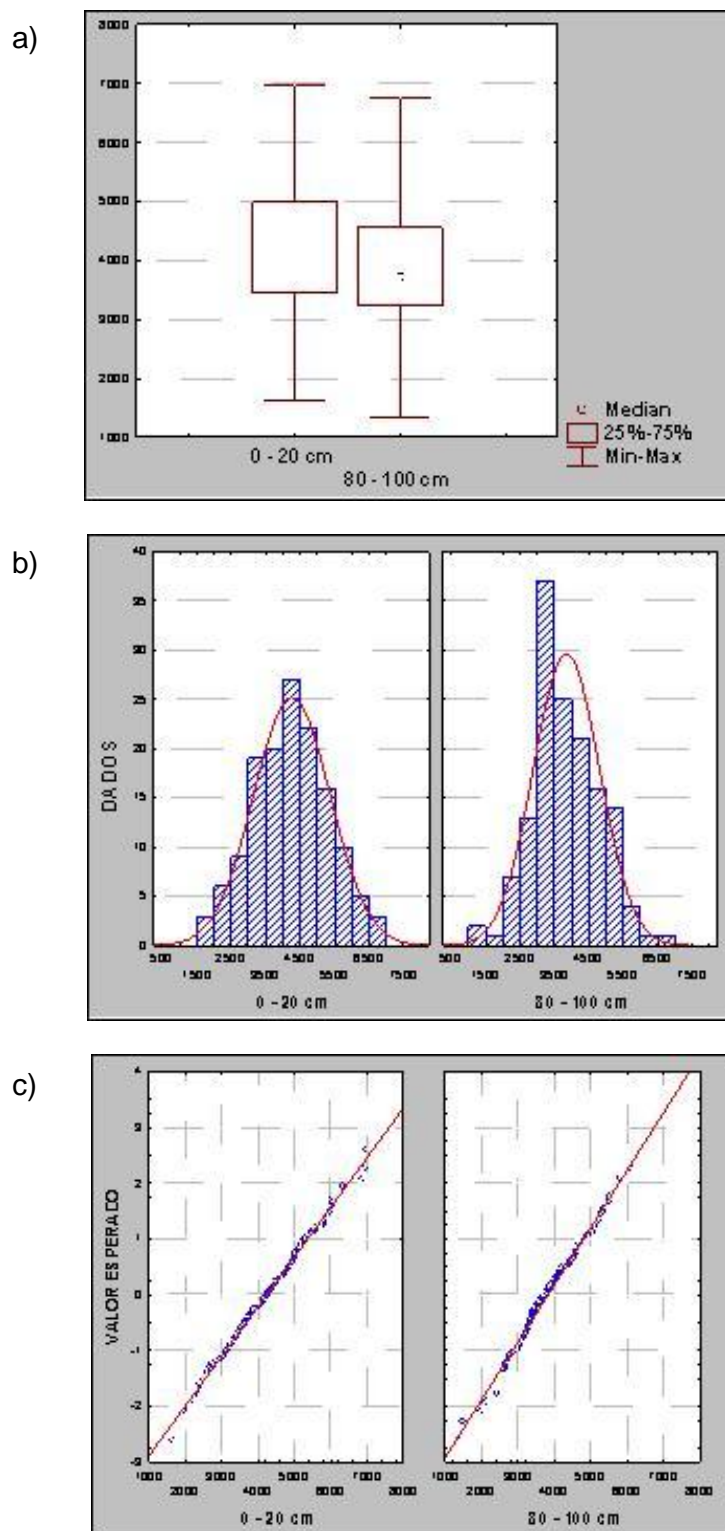


**Figura 42.** *Box plot* (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do níquel, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros





**Figura 43.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do alumínio<sub>PT</sub>, respectivamente, da camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros



**Figura 44.** Box plot (a), histograma (b) e reta de Henry (c) do titânio, respectivamente, a camada superficial e subsuperficial de solos dos Tabuleiros Costeiros

## APÊNDICE D - Correlações

Tabela 54. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial na Mata de Cazuzinha, Cruz das Almas

	log(pH)	log(C)	log(CTC <sub>EF</sub> )	log(SB)	log(Silte)	Sqrt(Argila)	CTC	Al	H + Al	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	log(Cu)	log(Pb)	log(Fe)	log(Al <sub>F7</sub> )	
log(pH)	1,00																		
log(C)	-0,20	1,00																	
log(CTC <sub>EF</sub> )	0,50	0,59	1,00																
log(SB)	0,69	0,43	0,93	1,00															
log(Silte)	0,03	0,22	0,21	0,05	1,00														
Sqrt(Argila)	-0,01	0,27	0,19	0,13	0,00	1,00													
CTC	0,00	0,72	0,77	0,59	0,31	0,39	1,00												
Al	-0,86	0,16	-0,46	-0,73	0,33	0,04	-0,01	1,00											
H + Al	-0,59	0,58	0,16	-0,08	0,36	0,35	0,73	0,59	1,00										
Zn	0,42	0,00	0,20	0,29	-0,05	0,16	-0,03	-0,32	-0,23	1,00									
Mn	0,52	0,04	0,28	0,42	-0,01	0,09	0,04	-0,41	-0,21	0,88	1,00								
Co	0,29	-0,22	-0,15	0,02	-0,20	0,17	-0,30	-0,24	-0,32	0,82	0,84	1,00							
Ti	-0,18	-0,26	-0,53	-0,38	-0,23	-0,01	-0,41	0,07	-0,11	-0,01	0,16	0,48	1,00						
log(Cr)	0,49	0,09	0,36	0,43	0,03	0,21	0,11	-0,38	-0,20	0,94	0,91	0,74	-0,06	1,00					
log(Cu)	0,35	-0,15	0,06	0,16	-0,33	0,01	-0,09	-0,35	-0,27	0,23	0,53	0,44	0,22	0,38	1,00				
log(Pb)	-0,03	0,15	0,02	-0,01	0,17	-0,38	0,18	0,02	0,21	-0,20	-0,15	-0,31	-0,20	-0,20	0,09	1,00			
log(Fe)	-0,37	-0,25	-0,54	-0,51	-0,02	-0,27	-0,31	0,30	0,07	-0,40	-0,27	-0,03	0,80	-0,43	-0,04	0,12	1,00		
log(Al <sub>F7</sub> )	-0,36	-0,35	-0,63	-0,56	-0,14	-0,29	-0,47	0,26	-0,08	-0,46	-0,35	-0,04	0,78	-0,53	-0,08	0,07	0,94	1,00	

Tabela 55. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental “Waldemar Cova”, Santo Antonio de Jesus

	log(pH)	log(C)	log(CTC <sub>EF</sub> )	log(SB)	log(Silte)	Sqrt(Argila)	CTC	Al	H + Al	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	log(Cu)	log(Pb)	log(Fe)	log(Al <sub>F7</sub> )	
log(pH)	1,00																		
log(C)	0,15	1,00																	
log(CTC <sub>EF</sub> )	0,49	0,75	1,00																
log(SB)	0,61	0,70	0,95	1,00															
log(Silte)	-0,03	-0,37	-0,13	-0,18	1,00														
Sqrt(Argila)	-0,09	-0,29	-0,42	-0,46	0,24	1,00													
CTC	0,13	0,86	0,85	0,77	-0,28	-0,47	1,00												
Al	-0,83	-0,27	-0,48	-0,69	0,02	0,27	-0,23	1,00											
H + Al	-0,70	0,37	-0,02	-0,15	-0,32	-0,14	0,48	0,60	1,00										
Zn	-0,03	-0,27	-0,34	-0,30	0,52	0,58	-0,39	0,00	-0,24	1,00									
Mn	-0,07	0,02	-0,11	-0,09	-0,49	-0,46	-0,10	0,06	0,03	-0,52	1,00								
Co	-0,12	0,15	0,02	0,02	-0,33	-0,25	0,09	0,01	0,13	-0,38	0,74	1,00							
Ti	-0,04	0,26	0,17	0,09	-0,39	-0,19	0,16	0,08	0,07	-0,24	0,61	0,77	1,00						
log(Cr)	0,03	-0,37	-0,30	-0,28	0,55	0,68	-0,46	-0,02	-0,40	0,88	-0,51	-0,28	-0,15	1,00					
log(Cu)	-0,42	-0,12	-0,10	-0,26	0,49	0,16	-0,12	0,48	0,13	0,20	-0,16	-0,18	-0,13	0,19	1,00				
log(Pb)	0,03	0,09	-0,09	-0,05	-0,26	0,19	-0,09	-0,04	-0,05	0,39	0,14	0,09	0,19	0,22	-0,07	1,00			
log(Fe)	0,07	-0,10	-0,09	-0,13	0,36	0,57	-0,26	0,00	-0,34	0,78	-0,53	-0,37	0,06	0,81	0,18	0,33	1,00		
log(Al <sub>F7</sub> )	0,13	-0,20	-0,02	-0,08	0,53	0,57	-0,17	-0,06	-0,31	0,67	-0,53	-0,09	0,09	0,84	0,19	0,16	0,74	1,00	

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .



Tabela 56. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental de Rio Seco, Amélia Rodrigues

	log(pH)	log(C)	log(CTC <sub>EF</sub> )	log(SB)	log(Silte)	Sqrt(Argila)	CTC	Al	H + Al	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	log(Cu)	log(Pb)	log(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )	
log(pH)	1,0																		
log(C)	0,7	1,0																	
log(CTC <sub>EF</sub> )	0,8	0,9	1,00																
log(SB)	0,8	0,9	0,98	1,0															
log(Silte)	0,1	0,2	0,21	0,2	1,0														
Sqrt(Argila)	-0,1	0,1	0,19	0,1	0,1	1,00													
CTC	0,2	0,3	0,67	0,6	0,3	0,46	1												
Al	-0,1	-0,2	-0,82	-0,8	-0,2	0,10	-0,1	1											
H + Al	-0,1	-0,2	-0,55	-0,5	0,1	0,21	0,2	0,1	1										
Zn	0,2	0,2	0,49	0,4	0,0	-0,14	-0,1	-0,1	-0,1	1									
Mn	0,1	0,0	0,00	0,0	-0,2	-0,31	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	1								
Co	-0,1	-0,1	-0,36	-0,3	-0,4	-0,46	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	1							
Ti	0,0	-0,1	-0,23	-0,2	-0,2	-0,35	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	1						
log(Cr)	-0,1	-0,1	-0,12	-0,1	0,0	0,35	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	1,0					
log(Cu)	0,0	-0,1	-0,12	-0,1	-0,2	-0,49	-0,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0				
log(Pb)	-0,1	-0,1	0,11	0,1	-0,0	-0,07	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0			
log(Fe)	-0,1	-0,1	-0,16	-0,1	-0,1	0,18	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0		
log(Al <sub>PT</sub> )	-0,1	-0,1	0,10	0,1	0,4	0,30	0,0	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0

Tabela 57. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada superficial na Estação Experimental de Fruticultura Tropical, Conceição do Almeida

	log(pH)	log(C)	log(CTC <sub>EF</sub> )	log(SB)	log(Silte)	Sqrt(Argila)	CTC	Al	H + Al	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	log(Cu)	log(Pb)	log(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )	
log(pH)	1,0																		
log(C)	0,0	1,0																	
log(CTC <sub>EF</sub> )	0,8	0,9	1,00																
log(SB)	0,8	0,9	0,91	1,0															
log(Silte)	-0,1	0,1	0,17	0,0	1,0														
Sqrt(Argila)	-0,1	0,1	-0,12	-0,1	0,2	1,00													
CTC	-0,1	0,1	0,36	0,1	0,4	0,46	1												
Al	-0,1	0,1	-0,55	-0,8	0,1	0,50	0,0	1											
H + Al	-0,1	0,1	-0,41	-0,8	0,2	0,38	0,0	0,1	1										
Zn	0,1	-0,1	-0,07	0,0	-0,2	0,05	-0,1	-0,1	-0,1	1									
Mn	0,2	-0,1	0,04	0,1	-0,3	-0,36	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	1								
Co	0,1	-0,1	-0,05	0,0	-0,3	-0,21	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	1							
Ti	-0,1	-0,1	-0,21	-0,1	-0,3	-0,23	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1						
log(Cr)	-0,1	-0,1	-0,16	-0,1	-0,0	0,48	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0					
log(Cu)	0,2	-0,1	0,18	0,1	0,1	0,03	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0				
log(Pb)	-0,1	0,0	0,05	0,0	0,0	0,16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0			
log(Fe)	-0,1	0,0	-0,29	-0,1	0,0	0,63	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0		
log(Al <sub>PT</sub> )	-0,1	0,0	-0,10	-0,1	0,0	0,61	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .

Tabela 58. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial na Mata de Cazuzinha, Cruz das Almas

	Sqrt(pH)	log(C)	CTC <sub>EFETIVA</sub>	log(SB)	Silte	Sqrt(Argila)	CTC	Sqrt(Al)	log(H+Al)	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	Cu	Pb	Sqrt(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )
Sqrt(pH)	1,00																	
log(C)	0,24	1,00																
CTC <sub>EFETIVA</sub>	-0,08	0,21	1,00															
log(SB)	0,50	0,53	0,64	1,00														
Silte	0,30	0,37	-0,01	0,31	1,00													
Sqrt (Argila)	0,26	-0,04	0,11	0,15	0,21	1,00												
CTC	-0,26	0,60	0,61	0,34	0,05	-0,05	1,00											
Sqrt(Al)	-0,89	-0,17	0,07	-0,58	-0,13	-0,05	0,30	1,00										
log (H+Al)	-0,56	0,38	0,35	-0,12	-0,02	-0,14	0,88	0,65	1,00									
Zn	0,09	-0,09	0,15	0,12	0,18	0,51	-0,12	0,10	-0,16	1,00								
Mn	-0,41	-0,21	0,18	-0,28	-0,30	-0,08	0,11	0,49	0,24	0,30	1,00							
Co	-0,35	0,04	0,20	-0,14	-0,10	-0,08	0,17	0,41	0,26	0,41	0,78	1,00						
Ti	-0,27	0,02	0,14	-0,18	-0,23	-0,09	0,20	0,36	0,27	0,31	0,94	0,83	1,00					
log (Cr)	-0,02	0,13	0,18	0,07	0,33	0,39	0,14	0,31	0,14	0,76	0,43	0,47	0,41	1,00				
Cu	0,11	0,18	-0,48	-0,18	0,31	-0,26	-0,33	-0,06	-0,25	0,17	0,01	0,21	0,12	0,08	1,00			
Pb	-0,04	-0,17	0,08	-0,06	-0,09	-0,13	-0,15	-0,08	-0,19	-0,02	0,03	0,05	0,12	-0,36	0,23	1,00		
Sqrt(Fe)	0,20	-0,06	0,27	0,15	-0,04	0,63	-0,04	0,03	-0,13	0,64	0,21	0,03	0,13	0,69	-0,21	-0,22	1,00	
log (Al <sub>PT</sub> )	0,14	-0,11	0,02	-0,13	-0,30	0,49	-0,10	0,02	-0,10	0,51	0,37	0,14	0,39	0,43	-0,20	0,11	0,78	1,00

Tabela 59. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental "Waldemar Cova", Santo Antonio de Jesus

	Sqrt(pH)	log(C)	CTC <sub>EFETIVA</sub>	log(SB)	Silte	Sqrt(Argila)	CTC	Sqrt(Al)	log(H+Al)	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	Cu	Pb	Sqrt(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )
Sqrt(pH)	1,00																	
log(C)	-0,67	1,00																
CTC <sub>EFETIVA</sub>	-0,23	0,16	1,00															
log(SB)	0,18	-0,22	-0,35	1,00														
Silte	-0,03	-0,09	0,18	0,02	1,00													
Sqrt (Argila)	-0,67	0,62	0,40	-0,02	0,05	1,00												
CTC	-0,45	0,20	-0,01	0,12	0,35	0,37	1,00											
Sqrt(Al)	-0,71	0,60	0,34	-0,62	0,21	0,60	0,46	1,00										
log (H+Al)	-0,53	0,34	0,16	-0,40	0,31	0,34	0,86	0,75	1,00									
Zn	-0,58	0,54	0,17	0,24	-0,12	0,76	0,17	0,33	0,05	1,00								
Mn	0,30	-0,53	-0,08	0,04	-0,02	-0,54	0,00	-0,17	-0,03	-0,30	1,00							
Co	0,31	-0,58	-0,34	0,32	0,20	-0,66	0,01	-0,44	-0,15	-0,41	0,75	1,00						
Ti	0,44	-0,48	-0,22	0,11	0,10	-0,67	-0,11	-0,45	-0,17	-0,79	0,43	0,69	1,00					
log (Cr)	-0,51	0,49	0,21	0,04	-0,13	0,79	0,12	0,46	0,10	0,94	-0,24	-0,51	-0,87	1,00				
Cu	-0,62	0,65	0,10	0,04	-0,38	0,61	0,25	0,42	0,23	0,76	-0,14	-0,44	-0,58	0,73	1,00			
Pb	-0,22	-0,29	-0,01	0,24	0,29	0,15	0,30	0,02	0,13	0,22	0,26	0,28	-0,04	0,22	0,18	1,00		
Sqrt(Fe)	-0,16	0,47	0,03	0,32	-0,32	0,34	-0,18	-0,06	-0,30	0,71	-0,44	-0,44	-0,62	0,58	0,48	-0,14	1,00	
log (Al <sub>PT</sub> )	-0,01	0,07	-0,12	0,21	0,01	-0,08	-0,11	-0,31	-0,22	-0,30	-0,49	0,04	0,51	-0,51	-0,32	-0,18	0,00	1,00

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .

Tabela 60. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental de Rio Seco, Amélia Rodrigues

	Sqrt(pH)	log(C)	CTC <sub>EFETIVA</sub>	log(SB)	Silte	Sqrt(Argila)	CTC	Sqrt(Al)	log(H+Al)	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	Cu	Pb	Sqrt(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )	
Sqrt(pH)	1,00																		
log(C)	0,32	1,00																	
CTC <sub>EFETIVA</sub>	-0,58	-0,67	1,00																
log(SB)	-0,44	-0,53	0,92	1,00															
Silte	-0,12	0,19	-0,11	-0,11	1,00														
Sqrt (Argila)	-0,56	-0,69	0,79	0,75	-0,12	1,00													
CTC	0,05	0,49	-0,47	-0,35	0,51	-0,36	1,00												
Sqrt(Al)	-0,77	-0,60	0,81	0,58	0,03	0,63	-0,40	1,00											
log (H+Al)	-0,06	0,76	-0,45	-0,41	0,18	-0,49	0,59	-0,28	1,00										
Zn	-0,50	-0,69	0,72	0,60	-0,09	0,64	-0,56	0,78	-0,55	1,00									
Mn	-0,03	-0,15	0,35	0,34	-0,50	0,14	-0,61	0,28	-0,35	0,32	1,00								
Co	0,00	-0,19	0,32	0,32	-0,50	0,13	-0,64	0,24	-0,42	0,36	0,97	1,00							
Ti	0,02	0,20	0,19	0,29	-0,37	0,07	-0,34	0,03	-0,05	0,00	0,84	0,82	1,00						
log (Cr)	-0,50	-0,60	0,67	0,52	-0,11	0,63	-0,57	0,78	-0,51	0,97	0,36	0,39	0,06	1,00					
Cu	-0,13	0,15	-0,13	-0,25	-0,02	-0,25	-0,04	0,05	0,18	-0,19	0,08	-0,02	0,05	-0,16	1,00				
Pb	-0,31	-0,02	0,15	-0,02	0,19	0,18	0,04	0,44	0,04	0,42	-0,01	-0,03	-0,12	0,54	0,28	1,00			
Sqrt(Fe)	-0,33	-0,61	0,65	0,60	-0,15	0,69	-0,61	0,58	-0,64	0,89	0,40	0,47	0,20	0,91	-0,17	0,41	1,00		
log (Al <sub>PT</sub> )	-0,59	-0,65	0,73	0,65	-0,03	0,70	-0,45	0,79	-0,47	0,97	0,20	0,23	-0,07	0,93	-0,25	0,41	0,84	1,00	

Tabela 61. Correlação Linear de *Pearson* para atributos e metais da camada subsuperficial na Estação Experimental de Fruticultura Tropical, Conceição do Almeida

	Sqrt(pH)	log(C)	CTC <sub>EFETIVA</sub>	log(SB)	Silte	Sqrt(Argila)	CTC	Sqrt(Al)	log(H+Al)	Zn	Mn	Co	Ti	log(Cr)	Cu	Pb	Sqrt(Fe)	log(Al <sub>PT</sub> )	
Sqrt(pH)	1,00																		
log(C)	0,09	1,00																	
CTC <sub>EFETIVA</sub>	0,25	0,33	1,00																
log(SB)	0,44	0,26	0,77	1,00															
Silte	-0,05	-0,07	-0,12	-0,05	1,00														
Sqrt (Argila)	-0,07	-0,07	-0,01	0,19	-0,22	1,00													
CTC	-0,11	0,28	0,42	0,20	0,01	0,04	1,00												
Sqrt(Al)	-0,56	-0,07	-0,29	-0,75	0,02	-0,17	0,13	1,00											
log (H+Al)	-0,47	0,08	-0,22	-0,52	0,06	-0,01	0,62	0,70	1,00										
Zn	-0,15	0,03	-0,12	-0,05	0,12	-0,25	0,06	-0,06	0,05	1,00									
Mn	-0,16	0,15	-0,15	-0,13	0,13	-0,37	0,04	0,05	0,10	0,86	1,00								
Co	-0,21	0,11	-0,11	-0,13	0,04	-0,20	0,05	0,08	0,13	0,84	0,93	1,00							
Ti	-0,17	0,10	-0,16	-0,21	0,08	-0,29	0,05	0,07	0,12	0,74	0,88	0,87	1,00						
log (Cr)	-0,21	0,01	-0,08	0,05	0,06	0,25	0,11	-0,07	0,09	0,70	0,46	0,54	0,31	1,00					
Cu	-0,07	-0,08	0,04	0,06	0,22	-0,27	0,03	-0,08	-0,06	0,31	0,20	0,20	0,18	0,15	1,00				
Pb	-0,10	0,18	-0,17	-0,13	0,25	-0,18	-0,01	0,03	0,05	0,47	0,53	0,41	0,49	0,32	0,07	1,00			
Sqrt(Fe)	-0,23	0,31	-0,16	-0,14	-0,05	0,22	-0,02	0,07	0,07	0,35	0,34	0,46	0,44	0,47	-0,02	0,26	1,00		
log (Al <sub>PT</sub> )	-0,24	-0,08	-0,16	-0,15	-0,10	0,35	0,02	-0,01	0,08	0,27	0,20	0,37	0,52	0,34	0,14	0,15	0,64	1,00	

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .

Tabela 62. Correlação Ordinal de Spearman para atributos e metais da camada superficial

	pH	C	Silte	Argila	CTC <sub>EFETIVA</sub>	CTC	Al	H + Al	SB	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ti	Cr	Fe	Al <sub>PT</sub>	
pH	1,00																		
C	0,08	1,00																	
Silte	0,08	0,18	1,00																
Argila	-0,58	0,18	-0,03	1,00															
CTC <sub>EFETIVA</sub>	0,61	0,56	0,22	-0,26	1,00														
CTC	-0,07	0,83	0,23	0,19	0,49	1,00													
Al	-0,92	-0,17	-0,02	0,55	-0,67	-0,02	1,00												
H + Al	-0,46	0,56	0,18	0,31	-0,08	0,73	0,43	1,00											
SB	0,79	0,44	0,12	-0,40	0,93	0,33	-0,87	-0,23	1,00										
Cu	0,26	0,21	0,29	-0,17	0,24	0,24	-0,23	0,23	0,24	1,00									
Zn	0,04	0,04	-0,13	0,20	-0,03	-0,03	-0,13	-0,07	0,03	0,16	1,00								
Mn	0,20	-0,29	-0,30	-0,33	0,00	-0,41	-0,19	-0,45	0,10	-0,06	0,38	1,00							
Pb	0,19	0,35	0,17	-0,10	0,22	0,42	-0,18	0,34	0,21	0,32	0,13	-0,11	1,00						
Co	0,12	-0,46	-0,17	-0,26	-0,08	-0,56	-0,06	-0,56	-0,02	-0,15	0,27	0,74	-0,14	1,00					
Ti	-0,11	-0,36	-0,19	-0,09	-0,23	-0,47	0,13	-0,35	-0,20	-0,22	0,24	0,68	-0,18	0,80	1,00				
Cr	-0,30	0,35	0,14	0,56	-0,05	0,35	0,25	0,41	-0,15	0,13	0,47	-0,07	0,12	-0,12	0,12	1,00			
Fe	-0,65	0,04	-0,22	0,73	-0,36	0,04	0,52	0,20	-0,45	-0,27	0,38	-0,02	-0,21	-0,04	0,21	0,57	1,00		
Al <sub>PT</sub>	-0,43	0,37	0,01	0,68	-0,15	0,38	0,33	0,46	-0,25	0,04	0,46	-0,23	0,17	-0,26	-0,03	0,79	0,76	1,00	

Tabela 63. Correlação Ordinal de Spearman para atributos e metais da camada subsuperficial

	pH	C	Silte	Argila	CTC <sub>EFETIVA</sub>	CTC	Al	H + Al	SB	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ti	Cr	Fe	Al <sub>PT</sub>	
pH	1,00																		
C	0,24	1,00																	
Silte	0,26	0,24	1,00																
Argila	-0,01	-0,14	-0,02	1,00															
CTC <sub>EFETIVA</sub>	0,15	0,19	0,19	0,42	1,00														
CTC	0,12	0,51	0,22	-0,18	0,33	1,00													
Al	-0,55	-0,15	0,01	0,13	0,09	0,06	1,00												
H + Al	-0,24	0,29	0,08	-0,28	-0,06	0,78	0,46	1,00											
SB	0,48	0,24	0,16	0,35	0,75	0,21	-0,45	-0,32	1,00										
Cu	-0,14	0,00	0,05	0,03	0,07	-0,01	-0,01	-0,03	-0,01	1,00									
Zn	-0,47	-0,28	-0,29	-0,02	-0,08	-0,20	0,12	-0,04	-0,14	0,26	1,00								
Mn	-0,37	-0,20	-0,26	-0,36	-0,24	-0,09	0,00	0,09	-0,25	0,13	0,71	1,00							
Pb	-0,22	-0,19	0,06	0,11	0,16	0,10	0,26	0,12	0,00	0,15	0,32	0,26	1,00						
Co	0,03	-0,05	0,05	0,01	0,12	-0,03	-0,01	-0,06	0,11	0,10	0,36	0,64	0,21	1,00					
Ti	0,03	0,02	0,02	-0,16	-0,15	-0,20	-0,14	-0,15	-0,05	0,05	0,22	0,59	0,05	0,76	1,00				
Cr	-0,17	-0,11	-0,04	0,45	0,11	-0,33	0,03	-0,31	0,11	0,12	0,49	0,29	0,13	0,45	0,32	1,00			
Fe	-0,51	-0,36	-0,42	0,23	-0,12	-0,44	0,11	-0,23	-0,20	0,10	0,69	0,43	0,19	0,16	0,12	0,51	1,00		
Al <sub>PT</sub>	-0,12	-0,14	-0,03	0,44	0,15	-0,27	0,03	-0,27	0,14	0,06	0,24	0,05	0,15	0,38	0,41	0,50	0,45	1,00	

Valores em azul são significativos para  $p < 0,05$ .

## APÊNDICE E - Análise de Componentes Principais

Tabela 64. Matriz Antiimagem referente à camada superficial

	C	Argila	CTC	Silte	Fe	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ti	Cr	Al <sub>PT</sub>
C	0,73 <sup>a</sup>												
Argila	-0,01	0,83 <sup>a</sup>											
CTC	-0,72	-0,05	0,72 <sup>a</sup>										
Silte	0,01	0,05	-0,01	0,62 <sup>a</sup>									
Fe	-0,11	-0,22	0,25	0,20	0,63 <sup>a</sup>								
Cu	-0,03	0,12	0,01	-0,10	0,25	0,77 <sup>a</sup>							
Zn	-0,01	-0,07	-0,09	-0,01	-0,20	-0,17	0,55 <sup>a</sup>						
Mn	-0,04	0,21	-0,02	0,19	-0,19	-0,10	-0,46	0,73 <sup>a</sup>					
Pb	0,10	0,19	-0,30	0,11	0,24	-0,25	-0,16	0,06	0,76 <sup>a</sup>				
Co	0,04	-0,09	0,18	0,03	0,35	0,07	-0,41	-0,14	0,09	0,74 <sup>a</sup>			
Ti	-0,04	0,09	0,07	-0,03	-0,07	0,10	0,43	-0,44	-0,06	-0,63	0,66 <sup>a</sup>		
Cr	-0,01	-0,37	-0,01	-0,43	-0,07	-0,10	-0,32	0,13	-0,09	0,11	-0,29	0,72 <sup>a</sup>	
Al <sub>PT</sub>	0,05	0,03	-0,19	-0,03	-0,76	-0,18	-0,12	0,34	-0,14	-0,01	-0,25	-0,02	0,68 <sup>a</sup>

Tabela 65. Matriz Antiimagem referente ao perfil

	C	Argila	CTC	Silte	Fe	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ti	Cr	Al <sub>PT</sub>
C	0,74 <sup>a</sup>												
Argila	0,52	0,80 <sup>a</sup>											
CTC	-0,64	-0,14	0,68 <sup>a</sup>										
Silte	0,13	0,03	-0,14	0,67 <sup>a</sup>									
Fe	-0,23	-0,15	0,38	0,28	0,74 <sup>a</sup>								
Cu	-0,12	0,12	0,06	-0,02	0,19	0,79 <sup>a</sup>							
Zn	0,22	0,11	-0,23	0,01	-0,43	-0,16	0,55 <sup>a</sup>						
Mn	-0,01	0,19	-0,01	0,12	-0,14	-0,01	-0,50	0,71 <sup>a</sup>					
Pb	-0,01	-0,04	-0,20	0,01	0,06	-0,30	-0,13	-0,03	0,77 <sup>a</sup>				
Co	-0,05	-0,27	0,23	-0,03	0,34	0,02	-0,34	-0,17	-0,02	0,64 <sup>a</sup>			
Ti	-0,01	0,28	0,04	0,01	0,01	0,08	-0,44	-0,46	0,05	-0,61	0,51 <sup>a</sup>		
Cr	-0,20	-0,44	0,12	-0,27	-0,08	-0,12	-0,44	0,25	0,03	0,17	-0,37	0,77 <sup>a</sup>	
Al <sub>PT</sub>	0,09	-0,25	-0,20	-0,11	-0,48	-0,05	-0,07	0,34	-0,04	0,13	-0,48	0,03	0,78 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Measures of Sampling Adequacy (MSA)

Tabela 66. KMO e Teste de esfericidade de Bartlett

<b>Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy</b>	<b>Superfície</b>	0,722
	<b>Perfil</b>	0,709
<b>Bartlett's Test of Sphericity</b>	Chi-Square	2863,600
	gl	78
	Significância	0,000
	Chi-Square	1292,289
	gl	78
	Significância	0,000

## APÊNDICE F - Regressão Linear Múltipla

Tabela 67. Análise de Variância referente aos dados da camada superficial

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

Tabela 68. Análise de Variância referente aos dados da camada subsuperficial

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

Tabela 69. Coeficientes das variáveis preditoras referentes à camada superficial

	Variáveis preditoras	Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados			Estatísticas de Colinearidade	
		B	Erro padrão	Beta	t	Sig.	Tolerance	VIF
Zinco	(Constante)	-23,615	4,030		-4,975	0,000		
	Log_Al <sub>PT</sub>	27,764	2,891	0,736	7,755	0,000	0,911	1,098
	Log_Fe	-9,418	2,386	-0,133	-1,418	0,049	0,387	2,585
	Manganês	0,1027	0,012	0,768	8,685	0,000	0,440	2,274
	Titânio	-0,0015	0,000	-0,291	-3,344	0,001	0,453	2,208
Cobalto	(Constante)	3,527	1,546		2,282	0,024		
	Titânio	0,001	0,000	0,465	5,694	0,000	0,434	2,307
	Manganês	0,026	0,005	0,361	6,989	0,000	0,479	2,090
	Log_CTC	4,505	1,313	-0,173	-3,431	0,001	0,754	1,327
Cromo	(Constante)	-0,615	0,205		-2,344	0,021		
	Log_Al <sub>PT</sub>	0,577	0,049	0,711	12,730	0,000	0,998	1,002
	Log_Sil	0,410	0,090	0,247	4,365	0,000	0,971	1,030
	Titânio	1,9E-05	0,000	0,161	2,848	0,005	0,969	1,031
Chumbo	(Constante)	0,487	0,104		5,981	0,000		
	Log_CTC	0,383	0,098	0,300	3,832	0,000	0,691	1,447
	Log_Fe	-0,521	0,079	-0,733	-6,376	0,000	0,320	3,129
	Log_Al <sub>PT</sub>	0,462	0,099	0,509	4,233	0,000	0,292	3,424

Tabela 70. Coeficientes das variáveis preditoras referentes à camada subsuperficial

	Variáveis preditoras	Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados			Estatísticas de Colinearidade	
		B	Erro padrão	Beta	t	Sig.	Tolerance	VIF
Zinco	(Constante)	-37,161	7,998		-2,777	0,006		
	Sqrt_Fe	2,942	0,513	0,373	5,693	0,000	0,530	1,886
	Manganês	0,2038	0,016	0,702	10,135	0,000	0,475	2,105
	Titânio	-0,0035	0,001	-0,346	-4,586	0,000	0,401	2,494
	Log_Al <sub>PT</sub>	17,195	4,783	0,206	2,869	0,005	0,442	2,264
Cobalto	(Constante)	-1,332	1,723		-0,773	0,441		
	Titânio	8,774E-04	0,000	0,514	7,050	0,000	0,513	1,948
	Manganês	1,648E-02	0,003	0,327	5,057	0,000	0,650	1,538
	Log_Al <sub>PT</sub>	1,805	0,893	0,122	2,017	0,026	0,734	1,363
Cromo	(Constante)	1,096	0,124		8,403	0,000		
	Sqrt_Fe	0,0496	0,008	0,492	6,529	0,000	0,726	1,378
	Log_Al <sub>PT</sub>	0,150	0,075	0,198	2,332	0,021	0,573	1,746
	Titânio	1,8E-05	0,000	0,170	2,305	0,023	0,757	1,321

Tabela 71. Teste de Normalidade dos resíduos da camada superficial

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

Tabela 72. Teste de Normalidade dos resíduos da camada subsuperficial

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



Tabela 73. Teste de homocedasticidade das variâncias da camada superficial

Elemento	Modelo	Soma dos quadrados	gl	Quadrado médio	F	Sig.
Zinco	Regressão	2,149E-04	1	2,149E-04	0,000	0,994
	Residual	478,137	134	3,568		
	Total	478,137	135			
Cobalto	Regressão	3,049	1	3,049	0,341	0,560
	Residual	1199,325	134	8,950		
	Total	1202,374	135			
Cromo	Regressão	9,739	1	9,739	4,765	0,051
	Residual	273,868	134	2,044		
	Total	283,607	135			
Chumbo	Regressão	1,445E-04	1	1,445E-04	0,000	0,996
	Residual	680,456	134	5,078		
	Total	680,456	135			

Tabela 74. Teste de homocedasticidade das variâncias da camada subsuperficial

Elemento	Modelo	Soma dos quadrados	gl	Quadrado médio	F	Sig.
Zinco	Regressão	71,336	1	71,336	15,083	0,048
	Residual	633,747	134	4,729		
	Total	705,083	135			
Cobalto	Regressão	2,077	1	2,077	1,224	0,271
	Residual	227,374	134	1,697		
	Total	229,451	135			
Cromo	Regressão	2,673E-02	1	2,673E-02	0,010	0,922
	Residual	373,226	134	2,785		
	Total	373,253	135			

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)