

HENRIQUE DE SÁ PAYE

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM
SOLOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

HENRIQUE DE SÁ PAYE

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM
SOLOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 08 de dezembro de 2008.

Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão
(Coorientador)

Prof. Julio César Lima Neves

Aureliano Nogueira da Costa

Juscimar da Silva

Prof. Jaime Wilson Vargas Mello
(Orientador)

Ao meu pai, **Plínio Ricardo Paye**,
pelo exemplo de garra
e superação

Ao meu irmão **Juliano R. de Sá Paye**,
pelo carinho, apoio, amizade
e cuidados

À minha irmã, **Priscila de Sá Paye**
pelo carinho e amizade

A todos os amigos

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e a coordenação do programa de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização deste curso. Ao professor Jaime Wilson Vargas de Mello pela orientação, cooperação, idéias, sugestões e empenho, que foram determinantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos co-orientadores Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão e Elpídio Inácio Fernandes Filho e os demais professores do Departamento de Solos pela colaboração e orientação.

As estagiárias Lívia Dias e Maria Luíza Castro, pela amizade e cooperação.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial a Luciana Castro, ao Geraldo Robésio, Carlinhos, Carlos Fonseca e Cláudio, pela amizade, prestatividade e convivência.

Aos amigos e companheiros do programa de pós-graduação, especialmente Victor Pereira, Igor Assis, Juscimar da Silva, Thiago Torres, David Faria, Fernanda Costa, Gislane Mendes, Paula Freitas, Renato Veloso, Wando Jose e Carlos Pacheco.

Ao Stefeson pela grande contribuição para a realização das análises estatísticas.

Ao Renato C. Taques e a Michelle Milanez pelo desenvolvimento, ajustes e correções nos mapas produzidos.

A Márcia D' Isep e ao Lorenzo pela amizade e cumplicidade.

Ao Instituto Capixaba de Pesquisa e Extensão Rural - Incaper, em especial ao Sr. Antônio Elias e aos técnicos extensionistas Almir Gonçalves Vianna, Antônio Jorge Louven, Flávio Gonçalves, Ismael Fernandes de Almeida e Sérgio Marins Có, pelo apoio ao projeto.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. MATERIAL E MÉTODOS	6
2.1. Área de estudo.....	6
2.2. Seleção e caracterização das áreas para amostragem de solos.....	7
2.3. Coleta, preparo e caracterização das amostras de solo	9
2.4. Determinação dos teores naturais de metais pesados nos solos.....	9
2.5. Análise estatística.....	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
3.1. Avaliação da normalidade dos dados.....	12
3.2. Caracterização dos atributos físicos e químicos dos solos.....	13
3.3. Teores naturais de metais pesados nos solos	15
3.4. Correlações entre as concentrações de metais pesados e as propriedades do solo.....	19
3.5. Análise das componentes principais (ACP).....	21
3.6. Classificação das amostras em grupos	23
3.7. Análise Discriminante (AD)	28
3.8. Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ).....	30
3.9. Estabelecimento de VRQ a partir de grupos de solos.....	33
4. CONCLUSÕES	38
5. BIBLIOGRAFIA	39
ANEXOS	46

RESUMO

PAYE, Henrique de Sá, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2008.
Valores de Referência de Qualidade para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo. Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientadores: Walter Antônio Pereira Abrahão e Elpídio Inácio Fernandes Filho.

O desenvolvimento equilibrado e sustentável requer controle eficiente dos efeitos ambientais dos processos produtivos. Para isso, os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores capazes de servir como referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas. Dessa forma, é evidente a necessidade de estabelecer valores orientadores que permitam identificar áreas poluídas ou contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana. O conhecimento dos teores naturais de uma determinada substância é o mais simples e direto método para o estabelecimento de valores orientadores. Dessa forma, a adoção de valores de referência de qualidade (VRQ) se impõe no contexto como uma excelente ferramenta para identificar áreas contaminadas e contaminantes de interesse, em locais específicos, de modo a fornecer uma orientação quantitativa em estudos de avaliação de risco, e na tomada de decisão nas questões de prevenção, remediação, reciclagem e disposição de resíduos em solos. Nesse sentido, o presente estudo tratou de caracterizar geoquimicamente 56 amostras representativas de solo, nas bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo, com a finalidade de obter os teores naturais de metais pesados e investigar os principais fatores envolvidos na distribuição desses elementos nos solos. A partir dessas informações, foram estabelecidos os valores de referência de qualidade (VRQ) utilizando-se para isso, técnicas de análise univariada e multivariada. Para tanto, foram determinados os teores totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn, por ataque ácido, com digestão em forno microondas, conforme o protocolo analítico SW-846 3052 da Environmental Protection Agency (U.S.EPA). A dosagem dos elementos foi obtida por espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES). Os teores médios encontrados para a maioria dos metais pesados estudados foram, em geral, inferiores aos reportados na literatura

internacional. Os teores de cádmio ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do método para todas as amostras. A partir das correlações de Pearson e da análise de componentes principais (ACP) foi possível selecionar os atributos dos solos (Fe, areia silte+argila e carbono orgânico) que melhor se correlacionaram com os teores de metais pesados e verificar a importância dessas variáveis nos resultados. A análise de agrupamento hierárquico (AAH) possibilitou a formação de grupos e indicou que a distribuição de metais pesados nos solos do ES pode ser explicada principalmente pelo tipo de relevo (geomorfologia) e pela geologia. A análise discriminante (AD) possibilitou avaliar o grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos, e também permitiu alocar novas amostras nos grupos previamente formados, a partir das funções de classificação. Os VRQ foram obtidos a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados analíticos se encontram próximos ou abaixo daqueles obtidos para o Estado de São Paulo e para solos brasileiros. Os valores correspondentes aos percentis 75 e 90 obtidos para o conjunto de 56 amostras de solo podem ser considerados os VRQ's ou background. Os VRQ obtidos para solos do Espírito Santo a partir do percentil 75 e 90 para os seguintes metais pesados em mg kg⁻¹ são: As (< 12,83 – 14,28), Cd (< 0,13), Co (10,21 – 14,56), Cr (54,13 – 68,81), Cu (5,91 – 10,78), Mn (137,80 – 253,01), Mo (1,74 – 3,36), Ni (9,17 – 17,22), Pb (< 4,54 – 8,92), Ti (8775,97 – 10188,89), V (109,96 – 129,35) e Zn (29,87 – 49,32). A adoção de VRQ's obtidos para grupos de solos tem a vantagem de representar convenientemente as situações anômalas. Obviamente, esses valores tornam menos complexa e laboriosa a gestão das áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação. Portanto, sugere-se que os maiores e menores valores dos percentis 75 e 90 obtidos para os diferentes grupos sejam considerados a flutuação do background ou a faixa de Valores de Referência de Qualidade para metais pesados nos solos das Bacias Hidrográficas do Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo.

ABSTRACT

PAYE, Henrique de Sá Paye, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2008.
Reference Quality Values for heavy metals in soils from Espírito Santo State. Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-advisers: Walter Antônio Pereira Abrahão and Elpídio Inácio Fernandes Filho.

Balanced and sustainable development requires efficient control of the environmental effects of the productive process. For that reason, environmental agencies demand indicators capable of referencing and assessing the environmental impacts caused by anthropogenic activities. In that way, it is clear the necessity of establishing of guiding values to identify polluted or contaminated areas and, concomitantly, to assess the potential risks to the environment and to the human health. The knowledge about natural concentrations of certain substance is the easier and more direct method for the establishment of those guiding values. At the same time, the adoption of references quality values (RQVs) figures as an excellent tool to identify contaminated areas, providing a quantitative orientation in studies which deal with risk assessment and issues regarding the deposition of waste in soil. For that purpose the present study comprised the geochemical characterization of 56 representative soil samples collected at Riacho, Reis Magos, and Santa Maria da Vitória drainage basins in Espírito Santo State. In addition, it aimed to obtain the natural concentrations of heavy metals and to investigate the main factors involved in their distribution in soils. Based on these information, references quality values (RQVs) were established through univariate and multivariate analyses. The total content of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, and Zn were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP OES), after microwave assisted acid digestion of soil samples, according to SW-846 3052 of the Environmental Protection Agency (USEPA). For the majority of the heavy metals, the average content were lower than those reported in the international references. Cadmium content were lower than the detection limit (DL) for all samples. By Pearson's correlations and principal component analyses, it was possible to select the most suitable soil attributes (e.g. silt+clay, sand, and carbon

organic) which correlate to the heavy metals content and verify the importance of those variables in the results. The cluster hierarchical analysis (CHA) allowed to group formations which revealed that relief (geomorphology) and geology explained mostly the distribution of heavy metals in soils from Espírito Santo state. Discriminant analysis (DA) allowed to assess the degree of certainty in the distribution of the samples among the groups, and to place new samples in the groups already formed, according to the classification functions. The percentile 75 and 90 of the frequency distribution of the analytical results, obtained from the group of 56 soil samples, were used to estimate the RQVs or the background content. Those estimated values were lower than or similar to those ones reported to São Paulo state's and to the Brazilian's soils. Thus, the RQVs for the Espírito Santo's soils, in mg kg^{-1} , can be seen as follow: As (< 12.83 ; 14.28), Cd (< 0.13), Co (10.21; 14.56), Cr (54.13; 68.81), Cu (5.91; 10.78), Mn (137.80; 253.01), Mo (1.74; 3.36), Ni (9.17; 17.22), Pb (< 4.54 ; 8.92), Ti (8775.97; 10188.89), V (109.96; 129.35) and Zn (29.87; 49.32). Adoption of RQVs obtained for group of soils is advantageous due to the representation of the anomalous situations. Therefore, it suggests that the 75 and 90 percentiles would be considered as background fluctuations or RQVs range for heavy metals in soils from Riacho, Reis Magos and Santa Maria da Vitória basins.

1. INTRODUÇÃO

A administração e controle da qualidade ambiental revelam-se como um dos maiores desafios da sociedade moderna. Como conseqüências do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico mundial, nas últimas décadas, intensificaram-se as atividades industriais e agrícolas, bem como o extrativismo mineral e a urbanização, os quais causaram considerável aumento dos níveis de contaminantes no ambiente, especialmente no solo.

Os contaminantes inorgânicos de interesse ambiental que ocorrem naturalmente em solos são genericamente conhecidos por “*metais pesados*”. Segundo Allowai (1990) essa expressão aplica-se a um conjunto muito heterogêneo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não-metais com densidade atômica maior ou igual a 6 g cm³ ou que possuem número atômico maior ou igual 20.

A distribuição de metais pesados nos solos, sob condições naturais, ocorre de forma generalizada. Entretanto, as atividades antrópicas, podem adicionar materiais que contêm esses elementos nos solos, os quais podem atingir concentrações muito altas, que comprometem a qualidade dos ecossistemas (Davies & Wixson, 1987; Holmgren et al., 1993; Chen et al., 1991).

Para atender plenamente os requisitos impostos pela legislação vigente, os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores capazes de servir como referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades humanas. No presente caso tais indicadores revestem-se de grande importância, haja vista a influência direta ou indireta que os solos exercem nos rios, lagos, ambientes costeiros, flora e fauna e saúde pública. Nesse sentido, as agências de proteção ambiental propõem o estabelecimento de valores orientadores que permitam identificar áreas poluídas ou contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (Soares, 2004; CETESB, 2001).

O emprego de listas com valores orientadores tem sido prática usual em países que desenvolveram uma eficiente política ambiental para proteção dos recursos naturais. No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, realizaram-se alguns estudos com vistas a estabelecer alguns valores orientadores para metais pesados em solos (CETESB, 2001; Fadigas et al., 2002). Entretanto, ainda não foram definidos e regulamentados valores orientadores para os solos brasileiros. Vale ressaltar, que o uso de padrões internacionais pode levar a avaliações inadequadas, já que existem diferenças nas condições climáticas,

tecnológicas e pedogeomorfológicas de cada país, justificando o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com a característica de cada um deles (CETESB, 2001).

Nessas condições a adoção de valores orientadores próprios, incluindo valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção passam a ser úteis como instrumentos ou ferramentas para o estabelecimento de procedimentos, critérios e padrões de qualidade, não só visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e, ou, suspeitas de contaminação.

Os valores de referência de qualidade (VRQ) ou de background representam a medida da concentração natural de elementos em solos sem influência humana (Gough et al., 1994). Estes valores podem ser estabelecidos a partir da determinação dos teores naturais desses elementos no solo, levando-se em consideração a variação das classes e das propriedades físico-químicas do solo (Chen et al., 1999). Já os valores de alerta e de intervenção, geralmente, são derivados de modelos matemáticos de avaliação de risco. Esses modelos utilizam diferentes cenários de uso e ocupação dos solos e consideram diferentes vias de exposição para a derivação desses valores (CETESB, 2001).

O conhecimento dos teores naturais de uma determinada substância é o mais simples e direto método para o estabelecimento de valores orientadores. Neste sentido, a adoção de valores de referência de qualidade se impõe no contexto como uma excelente ferramenta para identificar áreas contaminadas e contaminantes de interesse, em locais específicos, de modo a fornecer uma orientação quantitativa em estudos de avaliação de risco, e na tomada de decisão nas questões de remediação, reciclagem e disposição de resíduos em solos. Dessa forma, vários estudos buscaram estabelecer os teores naturais de metais pesados em solos de varias regiões dos Estados Unidos, como na Carolina do Sul (Gough et al., 1994), Washington (Ames & Prych, 1995), a Califórnia (Bradford et al., 1996), Flórida (Chen et al., 1999), e de outros países, como Grã-Bretanha (McGrath, 1986), China (Chen et al., 1991) e Polônia (Dudka, 1993).

Para o estabelecimento de valores de referência de qualidade, diferentes metodologias analíticas e procedimentos estatísticos têm sido utilizados (Yu et al., 2001; Loska & Wiechula, 2003; Yongming et al., 2005; Fadigas et al., 2006). Muito embora os procedimentos para definição desses valores tenham sido diferentes, eles devem ser aplicáveis à estimativa de risco ambiental e à saúde humana.

A seleção correta do procedimento de preparo e decomposição de amostras para análises ambientais é etapa crítica dentro de um processo visando o diagnóstico

ambiental. As metodologias analíticas recomendadas por agências ambientais de diferentes países mostram-se ainda bastante incipientes. A determinação do total-recuperável (digestão parcial ou semi-total) ao invés do total-total (digestão total) tem sido preferida, por considerar que a fração extraída, refletiria com maior aproximação a biodisponibilidade dos metais pesados presentes no solo. Embora a biodisponibilidade de metais pesados seja um importante e constante assunto em discussão, a base científica para o seu adequado uso na avaliação de riscos ambientais ainda é controvertida.

Outra dificuldade encontrada quanto ao uso de metodologias de solubilização semi-total, é saber como lidar com as condições específicas de cada amostra. Sabe-se que, para o compartimento solo, a influência quantitativa dos seus constituintes sobre a retenção do contaminante é alta. A fase sólida do solo é composta por diferentes minerais, em quantidades variáveis, e por componentes orgânicos cuja reatividade dependerá da natureza e do grau de decomposição da matéria orgânica (Soares, 2004). Além disso, o acúmulo de metais pesados na fase sólida do solo pode ocorrer por diferentes mecanismos e níveis energéticos. Essa complexidade traz dificuldades para obtermos resultados equivalentes pelo processo de digestão semi-total das amostras.

Outro ponto importante para estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) é a escolha por procedimentos estatísticos mais adequados. A interpretação dos resultados para o estabelecimento de VRQ tem sido um dos focos na literatura especializada (Lemos, 2000).

Técnicas estatísticas univariadas, como testes de distribuição normal, análise de variância, correlações simples (Chen et al, 1999) e de estatística multivariada, como análise de componentes principais, análise de agrupamento e análise discriminante, apresentam potencial para o uso em estudos geoquímicos, de inter-relações entre atributos de solo e no estabelecimento e proposição de valores de referência de qualidade para metais pesados em solos (Moura, 1985; Correia, 1993; Oliveira et al., 1998; Fadigas et al., 2002). Segundo Demétrio (2002), as técnicas de análises multivariadas possibilitam a interpretação simultânea de um grande número de variáveis, levando-se em consideração as correlações existentes entre elas. Isto porque, tais técnicas permitem a redução de dados sem comprometer a informação inicial, identificam grupos de variáveis semelhantes, além de verificarem as relações entre as variáveis.

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica de análise multivariada que tem como objetivo, principalmente, explicar a variância ou covariância

de uma base de dados muito extensa, reduzindo a base de dados para um número menor de componentes principais (novas variáveis) que contenha o máximo de informações da base original, facilitando assim sua interpretação (Johnson & Wichern, 1998).

Cada componente agrupa variáveis que apresentam maior correlação. A matriz de correlação é determinada a partir da matriz padronizada, cujo objetivo é a determinação dos autovalores e dos autovetores. Cada autovalor representa a variância das componentes principais, indicando o número de variáveis que a componente explica. A soma das variâncias de todas as componentes resulta no número total de variáveis. Para cada autovalor existe ainda um autovetor associado (“factor loading”) na matriz de correlação, resultando na matriz de autovetores formada por vetores correspondentes a cada componente principal (Mendonça, 2006). Para se obter uma melhor interpretação, maximiza-se a variância dos quadrados dos loadings, para cada componente. Isto é, rotaciona-se as componentes de maneira a maximizar os loadings dos autovetores para valores mais próximos de um. Este processo denomina-se Varimax (Hopke, 1992).

A análise de agrupamento (AG) é uma ferramenta exploratória de análise de dados para resolver problemas de classificação. Esta tem por finalidade reunir, por algum critério de classificação, as unidades amostrais (indivíduos, locais, objetos, etc.) em vários grupos, de tal forma que exista homogeneidade dentro e heterogeneidade entre os grupos (Yongming, 2006; Mardia et al. 1995). Geralmente, os resultados são expressos por um dendograma que é um gráfico bidimensional, que identifica a semelhança ou não entre os grupos. Para que se possa identificar o quanto às variáveis são similares ou dissimilares são utilizados coeficientes ou medidas de semelhança. Existem vários coeficientes para medir a distância entre os objetos, porém, uma das mais utilizadas é a distância Euclidiana. A distância Euclidiana é a distância geométrica em um espaço multidimensional e seu cálculo é realizado a partir da raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças de valores para cada variável.

Outro ponto importante nesse tipo de análise é a escolha do processo de aglomeração. Segundo Mardia et al. (1995), existem basicamente dois tipos de processos de aglomeração, os hierárquicos e não-hierárquicos. A aglomeração hierárquica se caracteriza pelo estabelecimento de uma hierarquia ou estrutura em forma de árvore, podendo ser aglomerativos ou divisivos. Enquanto a aglomeração não-hierárquica, também chamada de “*K-means clustering*”, inicialmente, determina ou assume um centro de conglomerado e em seguida agrupa todos os objetos que estão a menos de um valor pré-estabelecido do centro. Embora não existam regras para a

escolha de um ou outro método de aglomeração, é importante que o método seja compatível com a análise que se pretende realizar.

O agrupamento gerado deve ser validado por algum procedimento estatístico confirmatório. Geralmente isto é feito pelo uso da análise discriminante (AD). A análise discriminante é uma técnica estatística multivariada que busca a separação (discriminação) de séries de indivíduos (observações) e, ou alocação (classificação) de novos indivíduos em grupos previamente definidos, com base em variáveis mensuradas nos indivíduos que compõem cada um dos grupos (Johnson & Wichern, 1998). Essa técnica permite avaliar a integridade dos agrupamentos, selecionar as variáveis com poder real de discriminação dos grupos, determinar o número de funções discriminantes necessário para descrever o modelo de agrupamento, construir regras para alocação de indivíduos aos grupos, estimar a probabilidade de classificação correta e extrair informações sobre o relacionamento entre as variáveis e os grupos (Mardia et al. 1995; Johnson & Wichern, 1998).

Devido essas características a análise discriminante é frequentemente utilizada para definir regras de alocação de novos indivíduos aos grupos e para investigar diferenças observadas, quando os relacionamentos casuais não são bem entendidos (Johnson & Wichern, 1998)

Em vista do exposto, o presente estudo buscou caracterizar geoquimicamente os solos de três bacias hidrográficas do Espírito Santo, tendo em vista o estabelecimento de valores de referência de qualidade (background) a partir de técnicas de análise univariada e multivariada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A área de estudo foi estabelecida com base em aspectos geográficos, geoquímicos, importância socioeconômica e ambiental. Dessa forma, foram selecionadas as bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo (Figura 1).

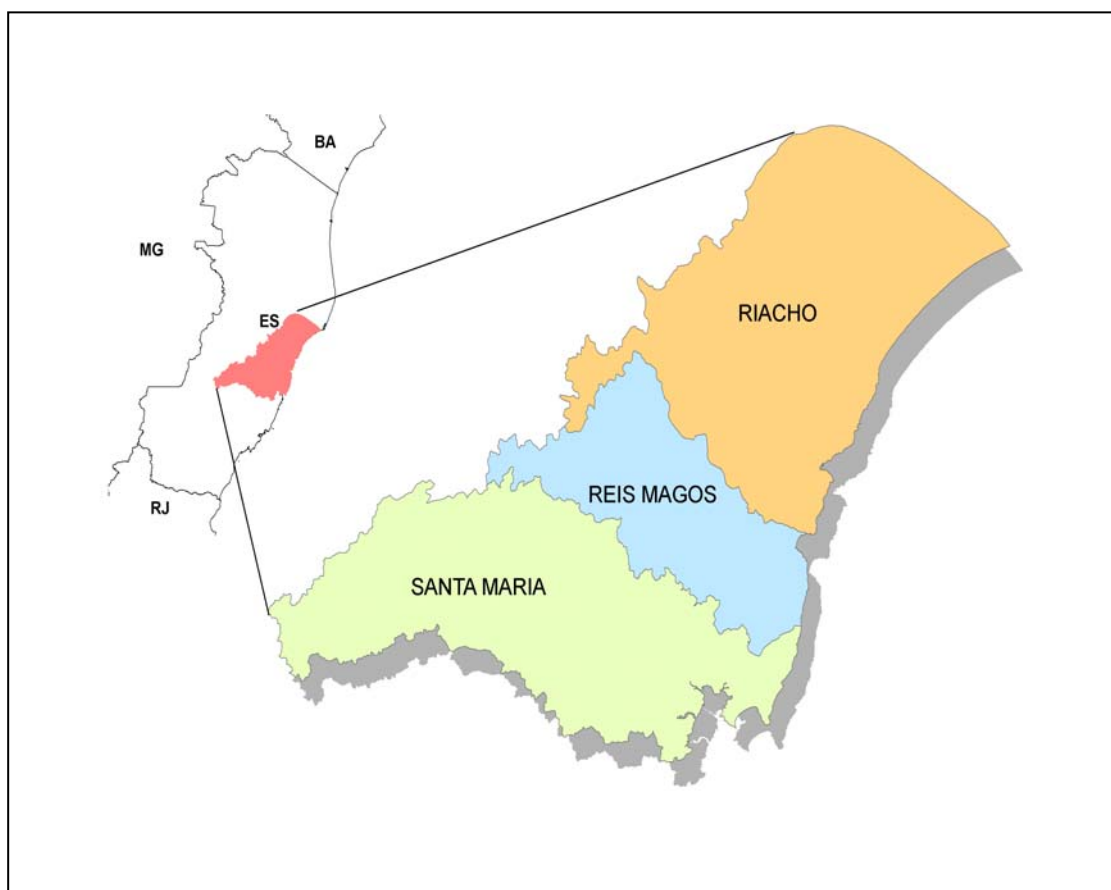


Figura 1. Localização das bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo.

A bacia hidrográfica Riacho é integrada por parte dos municípios de Aracruz, Ibraçu João Neiva e Santa Tereza. Com área de aproximadamente 1.692 km², a maior parte do seu território encontra-se na região norte do Estado. As principais atividades econômicas desenvolvidas nessa bacia são a agropecuária, atividades florestais e indústrias químicas e de celulose.

A bacia hidrográfica Reis Magos é integrada pelos municípios de Fundão e parte dos municípios de Aracruz, Ibraçu, Santa Leopoldina e Santa Tereza. Possui uma área de 914 km² e apresenta duas regiões com características distintas de ocupação do solo.

Na porção mais baixa estão sendo desenvolvidas atividades de rizicultura e atividades industriais ligadas à siderurgia. Na parte mais alta desenvolvem-se atividades pastoris e da cultura do café.

A bacia hidrográfica Santa Maria da Vitória, com uma área de aproximadamente 1400 km², estende-se pelos municípios de Santa Maria de Jetibá e parte dos municípios de Cariacica, Santa Leopoldina, Serra, Viana e Vitória. Essa bacia caracteriza-se pela grande ocupação populacional urbana e onde se encontram os complexos siderúrgicos e industriais do Estado. No município de Santa Maria de Jetibá localiza-se o principal pólo hortifrutigranjeiro que abastece a capital. Outras atividades como pecuária, cafeicultura e também o turismo fazem parte das atividades econômicas desenvolvidas nessa bacia.

2.2. Seleção e caracterização das áreas para amostragem de solos

Os locais amostrados foram escolhidos a partir de uma análise conjunta dos mapas de solos e de geologia do Espírito Santo em ambiente SIG (Sistema de Informação Geográfica) (Figura 2). Foi construído um banco de dados constituído pela base cartográfica digital hidrográfica, rodoviária, política; geológica e de solos, na escala 1:750.000. Os dados utilizados para elaboração das unidades de mapeamento (UM) foram extraídos de fontes secundárias, tais como: mapa exploratório dos solos (EMBRAPA, 1978; IBGE, 2007), mapa geológico (EMBRAPA, 1978; IEMA, 2007) e mapa de bacias hidrográficas do Estado do Espírito Santo (IEMA, 2007). Entende-se como unidade de mapeamento (UM), um recurso cartográfico utilizado para evidenciar diferenças de importância prática entre as áreas. Neste estudo, a classe de solo e a geologia foram consideradas determinantes para a elaboração das UM. Para efetuar o processamento, as análises espaciais e elaborar as saídas gráficas na forma de mapas e tabelas, foi utilizado o aplicativo ArcView GIS[®]

A partir da elaboração, interpretação e seleção das unidades de mapeamento foram definidos os pontos e o número de amostras de solos a serem coletadas. Para cada ponto de amostragem foram retiradas 10 amostras simples que constituíram uma amostra composta, totalizando 56 amostras. Estas foram coletadas em locais com mínima ou nenhuma intervenção antrópica, tal como proposto por Singh & Steinnes, (1994). Dessa forma, foram selecionadas para amostragem, áreas com vegetação nativa ou reflorestamento, minimizando a possibilidade de escolha de áreas que tenham sido passíveis de efeito antropogênico de, no mínimo, 20 anos.

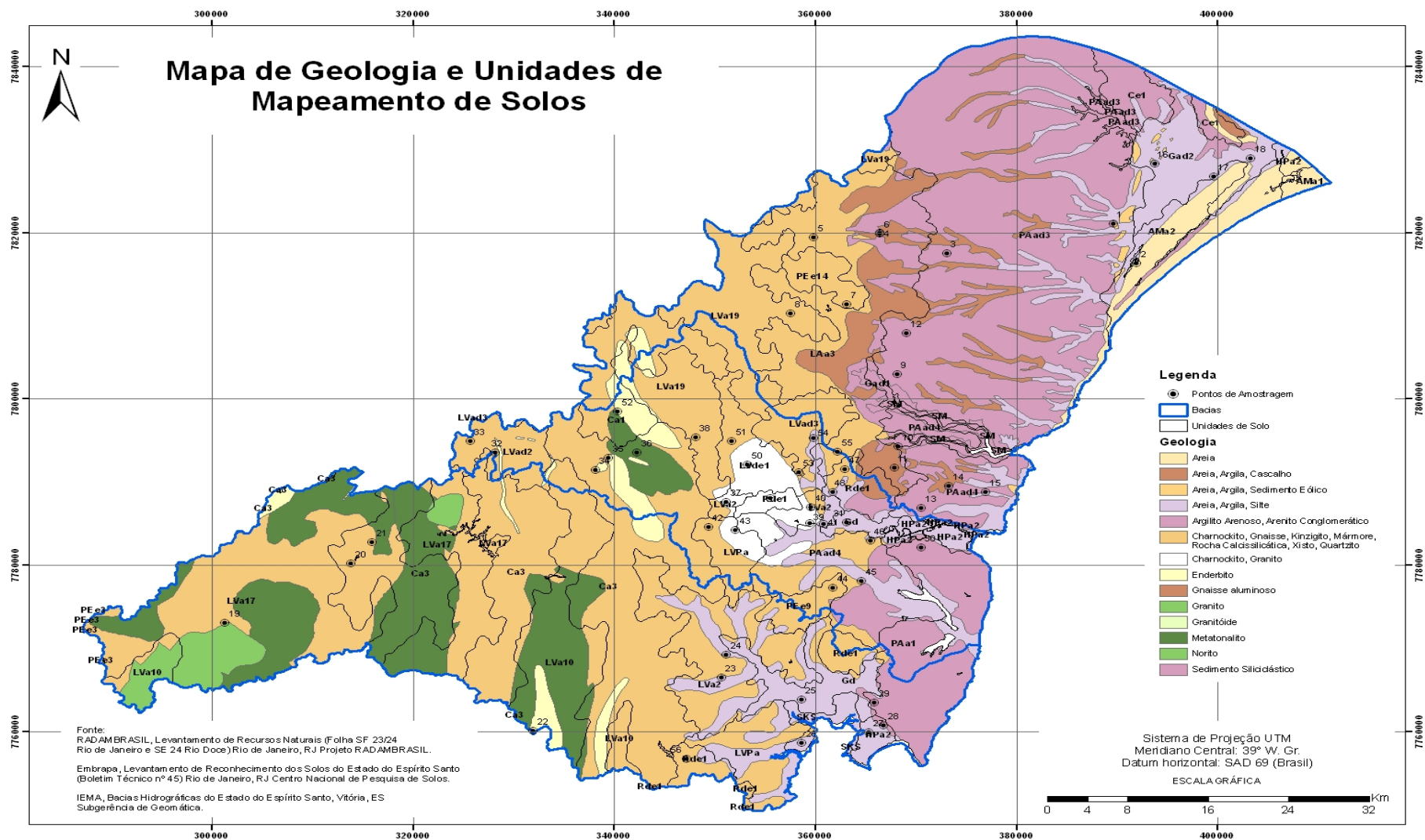


Figura 2. Mapa das unidades de mapeamento e dos pontos de coleta das amostras de solo nas bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória.

2.3. Coleta, preparo e caracterização das amostras de solo

Para cada ponto de coleta foram obtidas amostras compostas de aproximadamente 2 kg de solo, retiradas com auxílio de trado holandês de aço inox, na profundidade de 0-20 cm. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados. Os locais de coleta foram georreferenciados com auxílio de um GPS de navegação GARMIN®. Após coletadas, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, foram quarteadas manualmente para a obtenção de alíquotas representativas para as análises de caracterização dos solos e determinação dos metais pesados no laboratório de Geoquímica da Universidade Federal de Viçosa - UFV.

As análises de caracterização física e química realizada em todas as amostras coletadas foram: granulometria, segundo manual da EMBRAPA (1997), pH em H₂O, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ e Al³⁺ trocáveis, acidez potencial, cálculo da saturação por bases (V), soma de bases (SB), saturação por alumínio (m), e capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e) e a pH 7,0 (T), de acordo com EMBRAPA (1999). O carbono orgânico total (CO) foi determinado de acordo com Yeomans & Bremner (1988), adaptado por Mendonça & Matos (2005). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.4. Determinação dos teores naturais de metais pesados nos solos

Alíquotas de aproximadamente 0,50 g de solo foram fragmentadas em almofariz de ágata, homogeneizadas, passadas em peneira de 0,149 mm de abertura de malha (ABNT 100), secas em estufa de circulação forçada a 35°C por 24 h para homogeneização do teor de umidade entre as amostras e, posteriormente, foram armazenadas em dissecador.

Para a determinação dos teores totais de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram adotados procedimentos de ataque ácido, com digestão em forno microondas, marca CEM, modelo MDS 2000, conforme método SW-846 3052 da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 2007).

Foram pesadas frações de 0,250 g de solo e transferidas para os tubos de digestão onde adicionou-se 9 mL de ácido nítrico 65 % (v/v), 4 mL de ácido fluorídrico 36 % (v/v) e 3 mL de ácido clorídrico 37 % (v/v), todos de alto grau de pureza analítica (Merck, Darmstadt, Alemanha). As amostras que apresentaram teores de carbono

orgânico (CO) acima de 10 dag kg⁻¹ foram previamente submetidas à oxidação com 2 ml de peróxido de hidrogênio 30 % (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha).

A mistura foi introduzida em tubos fechados de Teflon[®] de 120 mL de alta pressão, aquecidos por radiação microondas por 20 minutos a uma potência de 600 W e 150 PSI. Este programa foi aplicado para um rotor com seis frascos reacionais. Após resfriar, o extrato foi vertido para balões volumétricos de 50 mL, completando-se o volume com solução de ácido bórico a 5 % (m/v) preparadas com água destilada e desmineralizada em sistema Milli-Q (Water System, Millipore, Berford, EUA). Em seguida o extrato foi transferido para tubos de 50 mL tipo Falcon, centrifugados a 2.500 RPM por 15 minutos e armazenados em recipientes de polietileno em geladeira. As análises foram feitas em duplicatas e, paralelamente, foram feitas provas em branco.

A medida dos elementos químicos no extrato foi obtida por espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES), marca PERKIN ELMER, modelo Optima 3300 DV. As condições de operação do aparelho e alguns parâmetros associados às determinações realizadas por ICP OES, estão descritas nos Quadros 1 e 2. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação praticável (LQP) foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$LD = 3 \sigma (tg \alpha)^{-1} \quad e \quad LQP = LD \cdot FD$$

Onde: σ - desvio padrão de dez leituras do branco;

$tg \alpha$ - inclinação da curva de calibração;

FD - fator de diluição das amostras após digestão.

Segundo Quinágua (2006) o limite de detecção (LD) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental, em um nível de confiança conhecido. Dessa forma, a IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda o valor de 3 como constante na fórmula para se obter o LD. Já, o limite de quantificação praticável (LQP) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser determinada quantitativamente, utilizando um determinado procedimento experimental com um nível aceitável de incerteza.

O controle de qualidade da metodologia utilizada para análises dos teores totais foi avaliado por meio das taxas de recuperação de uma amostra de referência certificada SRM 2710-NIST (Montana Soil Highly). Para estimar os níveis de recuperação na amostra de referência certificada foi utilizada a seguinte expressão:

% Recuperação = 100.[(VM)/(VR)], onde:

VM = valores médios obtidos pela digestão total da amostra de referência.

VR = valores de referência certificados pelo fornecedor da amostra.

Quadro 1. Descrição das condições operacionais do espectrôfotometro de emissão ótica em plasma induzido – ICP OES Perkin Elmer Optima 3300 DV ⁽¹⁾

Gerador de frequência (MHz)	1300
Modo de observação	axial
Sistema de difração	Policromador Echelle
Detector	Dispositivo de carga acoplada (SCD)
Potência de radio frequência (kW)	1,3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Vazão do gás de geração do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,7
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,5
Repetições	2
Tempo de leitura da repetição (s)	3
Tempo para estabilização (s)	35
Tempo de integração (s)	5

⁽¹⁾ Condições operacionais otimizadas para a introdução de amostras de solo em ICP OES, via decomposição ácida, segundo método SW 846 EPA 3052.

Quadro 2. Comprimentos de onda selecionados, limites de detecção e quantificação obtidos

Elemento	λ	LD ⁽¹⁾	LQP ⁽²⁾	LQP/2 ⁽³⁾
	nm	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Mn	259.37	0,32	0,06	0,03
Cr	267.71	2,34	0,47	0,23
Zn	213.85	3,24	0,65	0,32
Pb	220.35	22,68	4,54	2,27
Ni	231.60	4,62	0,92	0,46
Cd	214.44	0,64	0,13	0,06
Cu	324.75	0,13	0,02	0,01
Mo	202.03	1,02	0,20	0,10
Co	228.61	2,02	0,40	0,20
Fe	238.20	6,07	1,21	0,61
Al	396.15	31,11	6,22	3,11
As	193.69	64,14	12,83	6,41
V	290.88	4,62	0,92	0,46
Ti	334.94	1,22	0,24	0,12

⁽¹⁾ Limite de detecção (LD) = 3 σ (tg α^{-1})

⁽²⁾ Limite de quantificação praticável (LQP) = LD x fator diluição (FD).

FD = 200.

⁽³⁾ LQP/2 = metade do limite de quantificação praticável.

2.5. Análise estatística

Os resultados analíticos foram avaliados por análises de correlação de Pearson e análise descritiva, considerando os parâmetros de posição, média e mediana e de dispersão, valores mínimos e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e percentil 75 e 90. A normalidade dos dados foi avaliada pelo teste de Jarque-Bera ($p \leq 0,05$). Foram também utilizados modelos multivariados como a análise de componentes principais (ACP), análise de agrupamento hierárquico (AAH) e análise discriminante (AD). A fim de evitar interferências das unidades de medida nas análises de componentes principais e agrupamento a base de dados foi padronizada para obter média zero (0) e variância um (1), permitindo assim, o uso de variáveis com unidades diferentes.

Para análise de agrupamento adotou-se a distância Euclidiana como medida de similaridade e o método de Ward para ligar os casos entre si. A classificação das amostras na AD foi processada, aplicando-se a distância de Mahalanobis e a probabilidade proporcional ao tamanho do grupo (Statsoft, 1999). Na análise de componentes principais (ACP) os eixos fatoriais foram rotacionados pelo método Varimax e estabeleceu-se para este estudo o valor de 0,65 para cargas fatoriais significativas. Os valores de referência de qualidade (VRQ) foram extraídos, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados analíticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação da normalidade dos dados

A suposição de normalidade dos dados amostrais ou experimentais é uma condição exigida para a realização de muitas inferências válidas a respeito de parâmetros populacionais. Sendo assim, aplicamos o teste de Jarque-Bera ($p \leq 0,05$), o qual se baseia nas diferenças entre os coeficientes de assimetria e curtose da distribuição amostral, para verificar a normalidade dos resultados obtidos para os metais pesados (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn) e para os atributos de solo (areia, silte+argila, CO e CTCe).

Apenas os elementos Fe, Ti e V, e os atributos de solo apresentaram estar normalmente distribuídos. Para os demais elementos foram realizadas transformações nos dados, de modo a alcançar a normalidade da distribuição. Os elementos As e Pb não puderam ser ajustados, pois muitas amostras apresentaram teores totais para esses

elementos abaixo do limite de quantificação praticável (LQP). Dessa forma, esses elementos não satisfizeram as condições de normalidade.

3.2. Caracterização dos atributos físicos e químicos dos solos

A caracterização dos solos (Quadro 3), mostrou que as amostras coletadas apresentavam características típicas de solos ácidos, com pH variando entre 4,85 e 5,21. Tais condições, de modo geral, favorecem a solubilização e mobilização de metais pesados na solução do solo e por extensão, as perdas desses elementos por lixiviação. Contrariamente, a argila e a matéria orgânica influenciam na retenção destes elementos no solo (Alleoni et al., 2005; Guilherme et al., 2005). Os solos apresentaram em média 3,64 dag kg⁻¹ de CO total, 52,20 dag kg⁻¹ de areia e 49,40 dag kg⁻¹ de silte + argila, o que os caracteriza como solos minerais de textura argilo-arenosa. Donagemma (2003) e Ruiz (2005) citam os problemas na separação das frações granulométricas a partir dos métodos de dispersão convencionais, sobretudo quando se trata de solos mais oxídicos e, ou, que apresentam consideráveis teores de matéria orgânica. A baixa eficiência de dispersão dos solos durante as análises pode conduzir a erros de interpretação (Melo et al., 2000; Fadigas et al., 2002). Optou-se então, pela soma das frações silte e argila e a introdução da variável (silte+argila) em substituição aos valores individuais desses atributos nos procedimentos estatísticos.

A CTC efetiva (CTC_e) , que reflete a capacidade de troca de cátions ao pH natural do solo, mostrou-se diferenciada apenas para os Gleissolos, os quais apresentaram os maiores valores médios em relação às demais ordens. Esse comportamento diferenciado deve-se, principalmente, aos altos teores de CO e de argila.

Quadro 3. Caracterização física e química das amostras de solo

Classes de Solos ⁽¹⁾	pH H₂O	Areia	Silte+Argila	CO	CTCe
		dag kg⁻¹ ⁽³⁾			cmol_c dm⁻³
Argissolos (n = 14) ⁽²⁾	4,91 ± 0,48	54,85 ± 9,69	45,15 ± 9,69	1,98 ± 0,65	2,96 ± 1,29
Cambissolos (n = 6)	4,92 ± 0,36	62,50 ± 7,77	37,50 ± 7,77	3,34 ± 1,64	2,57 ± 0,51
Espodossolos (n = 3)	4,85 ± 0,22	56,67 ± 40,72	43,33 ± 40,72	3,68 ± 2,00	8,80 ± 10,00
Gleissolos (n = 6)	5,21 ± 1,11	31,42 ± 26,70	68,58 ± 26,70	9,73 ± 7,42	8,37 ± 5,81
Latossolos (n = 23)	4,92 ± 0,51	52,96 ± 11,76	47,04 ± 11,76	1,90 ± 0,80	2,89 ± 1,04
Neossolos (n = 4)	5,02 ± 0,28	71,50 ± 17,93	28,50 ± 15,53	1,22 ± 0,40	3,50 ± 2,11
Todos os solos ⁽⁴⁾ (n = 56)					
Média	4,97	52,20	49,40	3,64	4,84
Mediana	4,92	54,85	46,08	2,66	3,23
Valor Máximo	5,21	62,50	68,57	9,73	8,80
Valor Mínimo	4,85	31,42	37,50	1,22	2,57
Desvio padrão	0,12	10,70	10,94	3,12	2,91
CV (%)	2,59	20,49	22,16	85,80	60,08

⁽¹⁾ Classificação do 1º nível taxonômico (Embrapa, 1999).⁽²⁾ Número de amostras coletadas para cada classe de solo.⁽³⁾ Média aritmética ± desvio padrão.⁽⁴⁾ Parâmetros relativos ao conjunto de 56 amostras de solo.

3.3. Teores naturais de metais pesados nos solos

No Estado do Espírito Santo, cerca de dois terços da área é ocupada por rochas Cristalinas Pré-Cambrianas e o restante por um manto de sedimentos Terciários e Quaternários (EMBRAPA, 1978). As rochas Pré-Cambrianas são classificadas, em sua maioria como gnaisses ácidos. A pobreza em metais pesados nesses materiais geológicos reflete, até certo ponto, os baixos teores naturais desses elementos encontrados nos solos do Estado. Tal fato pode ser observado pelos resultados dos teores totais médios para 11 metais pesados nas amostras de solo (Quadro 4).

Quadro 4. Teores totais de metais pesados para solos do Espírito Santo em comparação com dados compilados da literatura internacional

Elementos	Valores para o Espírito Santo			Valores Internacionais ⁽¹⁾			
	NS ⁽²⁾	Média mg kg ⁻¹	CV%	China	USA	Austrália	WS ⁽³⁾
						mg kg ⁻¹	
As	44	6,80	94,55	9,20	5,20	20,00	NA ⁽⁴⁾
Cd	0	< LD	-	0,07	1,60	1,00	0,40
Co	51	8,64	54,81	NA	20,00	NA	12,80
Cr	55	41,07	51,69	53,90	37,00	100,00	50,00
Cu	50	5,57	123,29	20,00	17,00	100	12,00
Mn	56	131,69	89,60	482,00	330,00	NA	450,00
Mo	56	1,43	137,57	1,20	0,59	NA	1,50
Ni	54	6,65	96,47	23,40	13,00	60,00	25,00
Pb	27	8,79	158,62	23,60	16,00	150,00	15,00
V	55	91,53	12,12	NA	NA	NA	NA
Zn	52	22,61	87,27	67,70	48,00	1.400,00	40,00

⁽¹⁾ Citados por Chen et al. (1998) e Guilherme et al. (2005).

⁽²⁾ Corresponde ao número de amostras de solo que apresentaram valores acima de zero, em um total de 56 amostras. Apesar da incerteza, no cálculo da média foram considerados valores positivos abaixo do LQP do método para As (35 amostras < LQP > 0), Pb (13 amostras < LQP > 0), Mo (7 amostras < LQP > 0) e Ni (4 amostras < LQP > 0).

⁽³⁾ Solos do mundo.

⁽⁴⁾ Dados não avaliados.

Verifica-se no Quadro 4 que os teores totais para os metais pesados encontrados nos solos do Espírito Santo, em geral são inferiores àqueles reportados para solos em outros países, com exceção do arsênio, cromo e molibdênio que apresentaram teores ligeiramente superiores aos valores reportados para os Estados Unidos. Campos et al. (2003), trabalhando com 19 Latossolos brasileiros, encontraram teores de Cd (0,66 mg kg⁻¹), Cu (65 mg kg⁻¹), Ni (18 mg kg⁻¹), Pb (22 mg kg⁻¹) e Zn (39 mg kg⁻¹) superiores aos determinados para os solos do Espírito Santo. Vale esclarecer que no cálculo das médias apresentadas no Quadro 4, foram considerados valores abaixo do limite de

quantificação do método (LQP) para os elementos As, Mo, Ni e Pb, desprezando-se apenas aqueles valores considerados nulos (apresentavam valor zero).

As diferenças entre os teores naturais de metais pesados em solos são atribuídas, principalmente a fatores geológicos e pedogenéticos (Moura, 1985; Davies & Wixson, 1987; Bradford et al., 1996; Oliveira et al., 1999; Guilherme et al., 2005, Alleoni et al., 2005). A influência do material de origem sobre os teores de metais pesados é apontada por diversos pesquisadores (Nalovic, 1969; Pierce et al., 1982; Logan and Miller, 1983; Ma et al., 1997) como sendo determinante para distribuição desses elementos nos solos. Segundo Oliveira et al. (1999) deve-se esperar que, mesmo em condições severas de intemperismo (pedogênese), como as dos trópicos, o material parental ainda possa exercer papel importante no conteúdo de grande parte dos metais pesados nos solos, definindo níveis característicos e representativos dos materiais que deram origem ao solo. Essa influência deve ser mais perceptível quando os solos têm sua origem em rochas básicas, especialmente as máficas, que são naturalmente mais ricas em metais. Rochas sedimentares e ígneas ácidas cristalinas, via de regra, apresentam teores bem menores de metais pesados. Nestes casos, a relação solo-material de origem torna-se menos expressiva, muito embora, não menos importante.

A constituição predominante do solo deve influenciar a presença de um ou outro elemento em maior ou menor intensidade, intimamente associado ao material de origem e aos processos de formação do solo (Ross, 1994). Tal fato pode ser observado para os solos do Espírito Santo, pois em geral, os teores encontrados de Fe, Al e Ti expressam a condição de relativa riqueza desses elementos nos materiais parentais. A maioria dos gnaisses ácidos do Estado apresenta predominantemente quartzo, feldspatos alcalinos e biotita, fontes de Si, Al e Fe. Os minerais acessórios de ocorrência mais comum nessas rochas são zircão, apatita e titanita (EMBRAPA, 1978), sendo que o último constitui importante fonte de Ti. Por outro lado, a influência da pedogênese não é óbvia, considerando-se que os teores médios de metais pesados variaram amplamente entre amostras de uma mesma classe para os solos das bacias estudadas, conforme se verifica pelos valores do coeficiente de variação (CV) para cada elemento estudado (Quadro 5).

Quadro 5. Teores totais médios (mg kg⁻¹) e coeficiente de variação (%) para metais pesados em seis classes de solo no Estado do Espírito Santo ⁽¹⁾.

Elementos	Argissolo		Cambissolo		Gleissolo	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
As	7,32	78,70	3,13	139,04	6,77	70,53
Cd	< LD ⁽²⁾	-	< LD	-	< LD	-
Co	9,80	29,36	4,45	35,88	6,50	45,81
Cr	39,65	43,22	51,33	52,97	51,89	46,95
Cu	2,77	105,76	5,13	71,64	16,61	97,68
Mn	100,31	51,14	119,56	57,67	87,51	84,48
Mo	2,48	109,00	0,50	80,16	2,47	72,26
Ni	4,35	84,67	7,97	119,12	11,19	88,91
Pb	6,22	82,30	< LD	-	7,08	65,12
V	90,10	21,06	102,51	13,51	77,97	33,24
Zn	17,91	90,51	13,60	70,81	15,56	60,12
Elementos	Espodossolo ⁽³⁾		Neossolo		Latossolo	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
As	1,38	100,47	17,51	50,19	5,68	91,58
Cd	< LD	-	< LD	-	< LD	-
Co	17,56	0	10,70	68,30	9,06	61,98
Cr	34,68	59,41	15,68	84,87	40,58	50,49
Cu	5,18	111,67	2,99	72,13	5,08	75,56
Mn	69,92	107,36	276,76	89,98	148,30	85,63
Mo	3,46	120,12	0,40	41,72	0,69	106,01
Ni	8,75	124,54	4,24	57,13	6,46	79,81
Pb	1,14	0	14,64	104,79	10,81	196,04
V	57,60	102,74	55,29	71,63	102,25	33,96
Zn	47,87	117,21	37,32	80,61	25,84	74,22

⁽¹⁾ Classificação do 1º nível taxonômico (Embrapa, 1999).

⁽²⁾ Teores obtidos pelo método abaixo do limite de detecção do método.

⁽³⁾ Para o elemento Pb e Co, o valor apresentado foi obtido a partir de uma amostra. As demais amostras apresentaram teores < LD.

Variações nos teores de metais pesados entre solos de classes diferentes e também entre solos pertencentes a uma mesma classe foram observadas por Amaral Sobrinho et al. (1997) e por Fadigas et al. (2006). Segundo esses autores isso se deve, principalmente, as variações nas propriedades químicas e físicas dos mesmos. Portanto, os processos de formação do solo, que se traduzem no intemperismo, parecem ser determinantes para a variação das características e dos teores de metais pesados em solos mais desenvolvidos. Neste contexto, apesar de alguma influência do material de origem nos teores de Al, Fe e Ti, percebe-se que a distribuição natural de metais pesados nos solos do Espírito Santo, dentro de certos limites, reflete mais o grau de intemperismo e a intensidade da lixiviação, do que propriamente a composição química

do material de origem. Essa afirmação corrobora os resultados de Marques et al. (2004) que relataram que os solos do Cerrado apresentam teores totais de metais pesados equivalentes à metade do valor da média mundial. Eles atribuem esse fato ao longo e intenso processo de intemperismo ocorrido nessa região.

Os teores de cádmio ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do método para todas as amostras de solos (Quadro 4). O mesmo foi observado pela CETESB (2001) para solos do Estado de São Paulo. Este fato está relacionado à abundância desse elemento na natureza. O teor médio de cádmio na crosta terrestre é de aproximadamente $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bowen, 1979; Heinrichs et al., 1980) e nos solos, a média é de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ (EPA, 1992). Ross (1994) verificou que a disponibilidade deste elemento é maior para os solos que tenham sua origem associada às rochas máficas, e restrita para os solos originados de gnaiss e arenito + sedimentos do Terciário. Além disso, o pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo (Naidu et al., 1994). Sob condições ácidas, há aumento na solubilidade do cádmio que é pouco adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais do solo, principalmente devido a sua baixa afinidade com óxidos de Fe e Mn (Ross, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Todos esses fatores contribuem para os baixos teores de cádmio nos solos do Espírito Santo em condições naturais.

Os elementos Pb e As apresentaram 75% e 84%, respectivamente, dos resultados analíticos abaixo do limite de quantificação praticável (LQP) do método. Apesar disso, os teores médios desses elementos nas amostras de solo com valores acima de zero (incluindo-se aí várias amostras de solos com valores $< \text{LQP}$) ficaram bem próximos dos teores médios reportados em EPA (1992) para Pb (10 mg kg^{-1}) e para As (5 mg kg^{-1}). Os demais elementos tiveram resultados analíticos abaixo do LD inferiores a 10%.

Em atenção à proposta de resolução do CONAMA (CONAMA, 2008) às variáveis Cd, As e Pb foram excluídas dos procedimentos estatísticos de agrupamento, análise discriminante e análise de componente principal, por apresentarem mais de 40% dos seus resultados analíticos abaixo do LQP. A inclusão destas variáveis poderia comprometer os resultados das análises multivariadas. Para os metais pesados que apresentaram parte dos seus resultados analíticos abaixo do LQP, os valores foram substituídos pelos seus respectivos $\text{LQP}/2$ e mantidos na matriz dos dados.

3.4. Recuperação obtida para material de referência certificado

Os valores de recuperação de metais pesados para solubilização total das amostras do material de referência certificado variaram de 81 a 108% (Quadro 6), o que se encontra dentro da faixa recomendada para maioria dos elementos estudados (U.S EPA, 1996). Portanto, os resultados de recuperação dos analitos na amostra certificada atestam a qualidade das análises.

Quadro 6. Teores totais recuperados para o material de referência certificado (SRM 2710 - NIST) pelo método SW 846 EPA 3052

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

⁽¹⁾ % R = (valor recuperado/valor certificado) x 100.

⁽²⁾ Média aritmética ± desvio padrão.

3.5. Correlações entre as concentrações de metais pesados e as propriedades do solo

A exemplo do que fez Fadigas et al. (2006), os estudos de correlações simples e de análise por componentes principais (ACP) foram aplicados no conjunto total de solos para verificar as correlações entre as variáveis em estudo e identificar e eliminar aquelas que pouco contribuíram para a variação geral. A correlação de Pearson ($p \leq 0,05$) foi aplicada para 18 variáveis em um conjunto de 56 amostras de solos. Os coeficientes de correlação entre os teores de metais pesados (Mn, Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Mo, Co, As, V e Ti) e os atributos de solo (Al, Fe, pH, CO, areia, silte+argila e CTC_e) são apresentados no Quadro 7.

Quadro 7. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre os teores totais de metais pesados e atributos de solo

Metais	Fe	Al	pH	CO	Ar	Sil+Arg	CTC _e
Ti	0,31*	-0,13	-0,10	-0,03	-0,26	0,26	-0,14
Mn	0,21	-0,01	0,37*	-0,20	0,08	-0,08	0,08
Cr	0,35*	0,06	-0,04	0,20	-0,37*	0,37*	-0,15
Zn	0,27*	0,14	0,28*	-0,08	-0,24	0,25	0,00
Pb	-0,02	0,04	0,16	-0,09	0,00	0,00	-0,04
Ni	0,22	0,16	-0,02	0,28*	-0,55*	0,55*	0,00
Cu	-0,03	0,19	-0,08	0,49*	-0,55*	0,55*	0,07
Mo	-0,50*	-0,01	-0,05	0,11	-0,09	0,09	0,39*
Co	0,40*	-0,15	0,14	-0,12	-0,30*	0,30*	-0,11
As	-0,33*	-0,25	-0,02	-0,08	0,10	-0,10	-0,10
V	0,85*	-0,07	-0,14	-0,03	-0,41*	0,41*	-0,40*

*Significativo a 5% de probabilidade.

As correlações entre Al e os metais pesados não foram significativas. O Fe correlacionou-se positivamente com Ti, Cr, Zn, Co e V, e negativamente com Mo e As. Dudka (1992) também observou correlações significativas entre os teores de Fe e de metais pesados. O pH correlacionou-se significativamente apenas com Mn e Zn, porém com coeficientes relativamente baixos. A CTC_e correlacionou-se inversamente com V e positivamente com Mo. O fato do pH e da CTC_e não terem se correlacionado com a maioria dos metais pesados se deve, possivelmente à metodologia de extração. Neste caso, foram extraídos teores totais em meio fortemente ácido e as correlações significativas com pH e CTC são mais evidentes quando se consideram os teores disponíveis. O CO apresentou correlações significativas apenas para Ni e Cu. Esses dois elementos apresentam grande afinidade pelos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e, por isso, geralmente apresentam-se associados à fração orgânica dos solos. Os teores de areia nesses solos mostraram-se inversamente correlacionados com Cr, Ni, Cu, Co e V. Conseqüentemente os teores de argila+silte apresentaram correlação direta com estes metais. Estes resultados obviamente decorrem da maior capacidade sortiva das frações silte e argila em relação à fração areia. A fração silte+argila também foi considerada por Li et al. (1997) como sendo a característica que mais influencia na distribuição de metais pesados no perfil dos solos.

Os baixos coeficientes de correlação dos atributos Al, pH e CTC_e com os metais pesados indicaram que essas variáveis poderiam ser excluídas das análises multivariadas, por apresentarem fraca, pouca ou nenhuma correlação significativa. Apesar do CO não apresentar boas correlações com a maioria dos metais pesados, optou-se por não eliminar esta variável das análises multivariadas, por reconhecer a importância da matéria orgânica nos processos de adsorção e complexação de alguns

metais pesados. As baixas correlações observadas, provavelmente, se devem às pequenas variações nos teores de CO na maioria das amostras (Argissolos, Latossolos e Neossolos). No entanto, no conjunto total de solos, havia algumas classes de solos (Gleissolos, Espodossolos e Cambissolos) com teores médios e coeficientes de variação relativamente altos para CO nos horizontes superficiais.

3.6. Análise das componentes principais (ACP)

A ACP foi realizada sobre a matriz de dados composta de 12 variáveis e 56 amostras de solos, sendo estabelecidas quatro componentes principais. (Quadro 8).

Quadro 8. Componentes principais para atributos de solos e metais pesados e suas respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade

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

⁽¹⁾ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

⁽²⁾ Cargas fatoriais $\geq 0,65$ são significativos.

A proporção acumulada das quatro componentes conseguiu explicar cerca de 80% da variação geral. A primeira componente foi influenciada, principalmente pela textura dos solos, além de Cu, Ni e CO. Os maiores pesos positivos foram encontrados para as frações mais finas (silte+argila) e para Cu, Ni e CO, e negativos para a fração mais grosseira (areia). Esses resultados indicam que o teor de metais pesados nas amostras pode variar, principalmente em função do complexo sortivo.

A distribuição dos metais pesados em perfis de solos é variável, devido principalmente às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nos diversos horizontes. Tanto o carbono orgânico como os teores de argila do solo são componentes

envolvidos na sorção de metais pesados e estão intimamente relacionados ao complexo sortivo em solos. Além disso, estudos conduzidos por Vendrame et al. (2007) verificaram, através da ACP, que a fração mais fina, principalmente a argila, é influenciada pela mineralogia. Isto foi demonstrado pela aproximação dos autovetores (cargas fatoriais) da fração argila com os da caulinita (Ct), gibbsita (Gb) e Fe extraído por ditionito/citrato/bicarbonato (DCB). Araújo et al. (2002) demonstraram de forma inequívoca, a importância da caulinita e da gibbsita na adsorção específica de metais pesados. Segundo esses autores o grupo funcional hidroxila presente na superfície da caulinita e gibbsita exerce papel importante na adsorção de metais pesados pela formação de complexos de esfera interna. Neste sentido, espera-se igual influência do Fe, já que os óxidos de Fe também exercem papel semelhante à gibbsita na adsorção específica de metais pesados, daí o alto peso positivo para Fe na segunda componente (Quadro 8).

Os resultados sugerem que a composição mineralógica da fração argila e o CO estão intimamente relacionados aos processos de sorção da maioria dos metais pesados, mas não necessariamente refletem efeitos do complexo de troca catiônica, razão pela qual a CTC não se revelou como variável importante na ACP. Tal influência da CTC seria mais provável se considerados os teores disponíveis destes metais pesados. Sendo assim, pode-se inferir que tanto a fração argila como o CO total estariam envolvidos na sorção de metais pesados nos solos. Não obstante também se pode vislumbrar alguma relação da fração areia com alguns metais pesados como consequência direta da influência do material de origem dos solos, principalmente devido à presença de metais pesados em minerais primários altamente resistentes ao intemperismo, tais como a titanita.

A influência da fração mais grosseira (areia) é exatamente o contrário da variável silte+argila, conforme se pode verificar pelas suas respectivas cargas fatoriais com valores iguais, porém sinais opostos (Quadro 8). Isso decorre pelo fato dessas variáveis serem inter-relacionadas, o que pode resultar em uma matriz mal condicionada, não podendo ser invertida (Fadigas, 2002). Para reduzir a redundância de informação entre essas variáveis, a areia será excluída da matriz dos dados para análises posteriores.

A segunda componente apresentou os maiores pesos para Fe e V. Observou-se que na terceira componente os maiores pesos positivos foram para Mn e Zn. Na quarta componente o Ti e o Co se destacaram com os maiores pesos positivos. A obtenção das componentes 2, 3 e 4 ressalta a associação de vários metais pesados com óxidos de

ferro, manganês, titânio, ou ainda, as afinidades geoquímicas entre os elementos conforme classificação proposta por Goldschmidt (1958).

A comunalidade mostra quanto da variância, para cada variável que está sendo estudada, é explicada pelas quatro componentes que foram extraídas. Dessa forma, observa-se que os maiores valores foram obtidos para Areia, Silte+Argila, V, e Fe. Apesar do Fe e do V terem apresentado fatores de carga apenas na segunda componente, seus valores de comunalidade foram superiores àqueles apresentados para CO, Cu e Ni, mostrando a importância daqueles elementos nas quatro componentes. Por outro lado, o valor da comunalidade para CO foi baixa, embora o fator de carga para essa variável no primeiro componente tenha sido alto. Segundo Cruz & Regazzi (2001) variáveis com alta correlação com as componentes de grande importância são muito expressivas, enquanto que aquelas que apresentam alta correlação com componentes de pouca importância são pouco expressivas. Sendo assim, pode-se considerar o CO como uma variável importante para os procedimentos estatísticos posteriores. Portanto, entre as variáveis consideradas atributos dos solos, Fe, CO, silte+argila foram mantidos na matriz dos dados para análises posteriores.

3.7. Classificação das amostras em grupos

Para classificação das amostras em grupos foi aplicada a análise de agrupamento hierárquico (AAH) para 56 amostras de solo, levando-se em consideração a contribuição dos atributos de solo (Fe, silte+argila, e carbono orgânico) e dos teores totais de Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn.

A interpretação do dendograma, atribuindo-se o valor 12 para a distância de ligação, permitiu identificar quatro grupos de solos (Figura 3). A delimitação feita no dendograma para distância de ligação foi estabelecida com base na análise visual do mesmo, na qual se avaliou os pontos de alta mudança de nível, conforme sugere Cruz e Regazzi (2001).

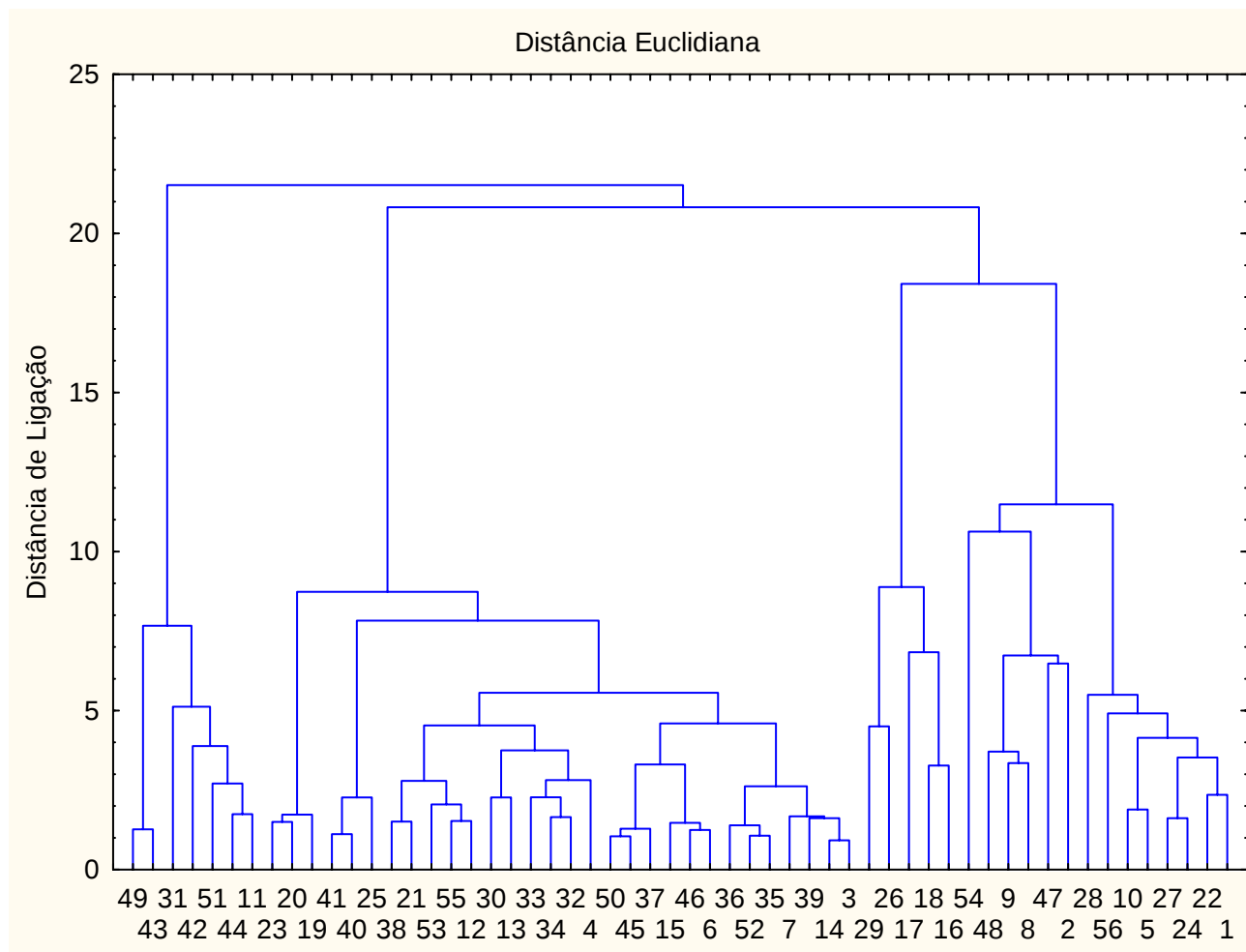


Figura 3. Dendrograma de classificação das cinquenta e seis amostras de solo em quatro grupos em função de treze variáveis físicas e químicas

A primeira constatação que se pode fazer a respeito é com relação à variabilidade do agrupamento. Analisando a composição dos grupos (Quadro 8), verifica-se que todos reuniram solos de várias classes e materiais de origem distintos.

Quadro 8. Classes taxonômicas e materiais de origem dos solos dentro dos diferentes grupos

Grupo (¹)	Nº de amostras	Classe de solo (²)	Material de origem
1	7	E, L, R e P	Ígneo, Metamórfico (charnokito, gnaisses e granito) e Sedimentar (sedimentos inconsolidados).
2	30	L, P, C e G	Ígneo, Metamórfico (charnokito, ederbitto, granitos e gnaisses), e Sedimentares (colúvio-aluvionares, sedimentos inconsolidados).
3	5	G e P	Sedimentar (sedimentos inconsolidados, argilito arenoso e arenito conglomerático).
4	14	P, N, L, G, E e R	Sedimentar (sedimentos inconsolidados), Ígneo e Metamórfico (charnokito, gnaisses, mármore)

(¹) Grupos obtidos a partir da análise de agrupamento.

(²) Simbologia para classe de solo no primeiro nível categórico, segundo EMBRAPA (1999). Argissolo (P), Cambissolo (C), Espodossolo (E), Gleissolo (G), Latossolo (L) e Neossolo (R).

O Grupo 1 se caracteriza por reunir solos com altos teores de Fe, Mn, Zn, Co e V, e com os menores teores de As e Mo. Os teores de areia e silte+argila são variáveis neste grupo, mas, em média, é o segundo grupo mais argiloso (Quadro 9). Esse grupo apresenta amostras, predominantemente de Latossolos originários de regiões acidentadas e litotipos gnáissico e charnokítico com intercalações carbonáticas. Fazem parte desse grupo, ainda, amostras de um Espodossolo de origem sedimentar (depósitos flúvio-lagunares), um Neossolo originado de materiais, ígneos (granito, charnokito) e um Argissolo e de materiais ígneos e metamórficos (granito, charnokito e gnaiss). Uma característica comum das amostras de solo da pertencentes as classes Neossolo e Espodossolo está em sua proximidade geográfica com os Latossolos e o Argissolo que apresenta-se, em geral, em cotas mais elevadas. O Neossolo situa-se em áreas acidentadas próximas ao litoral e o Espodossolo na baixada, sugerindo que os sedimentos que deram origem ao Espodossolo são provenientes das áreas adjacentes mais acidentadas.

Quadro 9. Teores médios de variáveis físicas e químicas para os grupos formados a partir da análise de agrupamento

Grupos	pH	CTC _e ⁽¹⁾	Areia	Silte	Argila	Sile+Argila	CO ⁽²⁾
		cmol _c dm ⁻³	dag kg ⁻¹				
1	5,35	4,39	44,43	13,71	41,86	55,57	2,09
2	4,86	2,73	55,10	7,33	37,57	44,90	2,26
3	4,84	6,02	17,20	19,80	63,00	82,80	11,21
4	4,94	5,80	66,71	6,86	26,43	33,29	1,97

⁽¹⁾ CTC efetiva obtida de acordo com EMBRAPA 1999.

⁽²⁾ Carbono orgânico total extraído de acordo com Yeomans & Bremner (1988), adaptado por Mendonça & Matos (2005).

O Grupo 2 se destaca por ser constituído por uma variedade de classes de solos e litotipos (geologia). Este grupo é composto por amostras de Latossolos, Argissolos, Cambissolos e uma amostra de Gleissolo (Quadro 8). Esses solos são originados, predominantemente, de materiais ígneos (charnokito, granito e enderbito), metamórficos (gnaisse, metatonalito, mármore e intercalações carbonáticas) e sedimentares (sedimentos inconsolidados, depósitos colúvio-aluvionares e sedimentos do grupo barreiras). O mesmo apresenta os maiores teores de Ti e os menores teores de Zn (Quadro 10). Este grupo reúne solos de regiões distintas, mas predominam os Latossolos de regiões de relevo mais movimentado e ondulados, e Cambissolos de regiões altas do Estado. Porém há também um grande número de Argissolos e alguns Latossolos que se desenvolveram sobre rochas sedimentares das regiões mais baixas, principalmente sedimentos terciários do grupo Barreiras.

Quadro 10. Teores médios (mg kg⁻¹) para 14 metais pesados nos quatro grupos formados a partir da análise de agrupamento ⁽¹⁾

Grupos	Mn	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd	Cu
1	52,39	61,72	16,89	5,05	14,96	<LQP	17,01
2	333,17	28,33	56,22	2,64	8,52	<LQP	7,24
3	97,08	47,33	13,17	3,35	5,90	<LQP	3,53
4	133,43	23,74	21,72	11,24	3,54	<LQP	2,64
	Mo	Co	Fe	Al	As	V	Ti
1	4,08	6,42	18514,23	18673,98	10,18	82,48	6671,67
2	0,39	17,50	35922,51	16012,00	6,41	117,22	7954,33
3	0,94	7,32	30314,10	16626,53	6,88	102,36	7900,44
4	2,07	4,85	19532,72	17900,61	10,98	52,24	4613,83

⁽¹⁾ Teores totais extraídos conforme SW 846 EPA 3052 (HNO₃ + HCL + HF).

O Grupo 3 é o mais uniforme, compreendendo Gleissolos húmicos originários do mesmo litotipo, sedimentos inconsolidados e, uma amostra de Argissolo proveniente do Grupo Barreiras. Este grupo se destaca por apresentar os solos com os maiores teores de argila, CO total, Al, Cr, Ni, Cu e Mo (Quadros 9 e 10). Este grupo reúne os solos com cotas mais próximas ao nível do mar.

O grupo 4 se diferencia dos demais, especialmente pelos aspectos físicos. Esse grupo apresenta os maiores teores de areia (Quadro 9) e ainda os menores teores da maioria dos metais pesados como Cr, Ni, Cu, Co, V e Ti (Quadro 10). Apenas Pb e As se destacam neste grupo de solos, com os maiores teores. O fato desse grupo apresentar os menores teores da maioria dos metais pesados deve-se principalmente aos baixos teores de argila e aos altos teores de areia. A fração argila está intimamente ligada à presença e aos conteúdos de Al e óxidos de Fe e Mn que, por sua vez, estão associados a vários metais pesados. Ma et al. (1997) atribuíram os baixos teores de metais pesados em solos da Florida aos altos teores de areia dos solos. A abundância de areia nos solos os torna vulneráveis à erosão e muito permeáveis, o que tem como consequências problemas ligado ao assoreamento e à poluição por metais pesados de mananciais e águas subterrâneas pelo processo de lixiviação e percolação.

Pertencem a esse grupo amostras de Latossolos, Argissolos, Neossolos, Espodossolos e um solo de mangue (Gleissolo). Os solos pertencentes à classe dos Espodossolos nesse grupo estão associados aos sedimentos do grupo Barreiras e a depósitos fluvio lagunares, próximos a áreas de restinga. Foi agrupada também uma amostra pertencente aos antigos cordões arenosos costeiros, classificados atualmente como Neossolos quartzarênicos. Geralmente esses solos apresentam a camada superficial mais escurecida, devido à deposição de materiais orgânicos, mas em sub-superfície o material é de coloração clara, com aspecto de uma areia quartzosa desferrificada. Assim como os Espodossolos, estes solos são comuns nas áreas de restinga. Quanto às amostras de Latossolos, essas se apresentam bastante diversificadas quanto ao aspecto geológico, originados por materiais ígneos, metamórficos e sedimentares. Esse grupo de solos apresenta baixos teores para Fe e Ti, que geralmente estão associados à fração argila e a vários metais pesados, o que é coerente com os teores relativamente baixos para a maioria dos metais pesados em relação aos demais grupos (Quadro 10). As exceções foram o Pb e o As, cujos altos teores se devem especificamente a dois solos: um Latossolo, mais rico em Pb e um Neossolo, mais rico em As, ambos originários de depósitos flúvio-lagunares. Além destes, mais dois Neossolos deste grupo apresentaram enriquecimento com Pb e As, sendo um deles

derivado de sedimentos marinhos, o que sugere importante contribuição marinha e fluvial nos teores destes elementos na região.

3.8. Análise Discriminante (AD)

A partir do conhecimento prévio dos quatro grupos de solos que foram obtidos pela análise de agrupamento, aplicou-se o modelo discriminante, utilizando-se para isso as mesmas variáveis utilizadas no agrupamento. Os resultados obtidos para os grupos, a partir da análise discriminante se encontram no Quadro 11.

Quadro 11. Classificação das amostras nos grupos definidos previamente pela análise de agrupamento (AG)

Grupos ⁽¹⁾	Total de amostras ⁽²⁾	Acerto ⁽³⁾
		%
1	7	100
2	30	93,33
3	5	100
4	14	92,86
Média geral	-	94,64

⁽¹⁾ Grupos obtidos pela análise de agrupamento.

⁽²⁾ Corresponde ao número de amostras de solos que compõem cada grupo previamente definido pela análise de agrupamento (AG).

⁽³⁾ Percentual de amostras classificadas corretamente em cada grupo, de acordo com a análise discriminante (AD).

Verificou-se que, em média, 95% das amostras foram corretamente agrupadas, indicando que aproximadamente 5% dos solos deveriam pertencer a grupos diferentes daqueles em que foram inicialmente alocados (Quadro 11). Os Grupo 1 e 3 apresentaram 100% de acerto, enquanto os Grupos 2 e 4 apresentaram, respectivamente 93,3 e 92,9% de acerto. Os Grupos 2 e 4 possuem, respectivamente, 30 e 14 amostras de solos, das quais apenas uma amostra do Grupo 4 e duas amostras do Grupo 2 apresentavam-se mal agrupadas. A AD demonstrou que uma amostra de Latossolo Vermelho Amarelo (amostra nº 54), alocada no grupo 4, deveria pertencer ao grupo 2. O mesmo ocorreu com uma amostra de Latossolo Vermelho Amarelo (amostra nº 38) e uma de Latossolo Amarelo (amostra nº 6), alocadas no grupo 2, deveriam pertencer aos grupos 1 e 4 respectivamente.

Verifica-se pelas alterações sugeridas pela análise discriminante, que o Grupo 1 receberia uma amostra de Latossolo, permanecendo com oito amostras no total. O Grupo 2 perderia duas amostras de Latossolo, provenientes de regiões mais altas e movimentadas e ainda receberia uma amostra de Latossolo da região mais baixa,

desenvolvido sobre sedimentos , permanecendo com 29 amostras no total. Esse grupo passa a compreender praticamente todos os Argissolos e Latossolos do Grupo Barreiras. O Grupo 4 recebe um Latossolo Amarelo, proveniente do Grupo 2. Com estas alterações, os agrupamentos de solos anteriormente apresentados no quadro 8 apresentam, ainda assim, as mesmas características quanto a geologia, alterando apenas o número de solos alocados nos Grupos 1, 2 e 4, que passariam a apresentar 8, 29 e 14 amostras, respectivamente. Houve também pequenas alterações nas médias para as características físicas e químicas e a para os teores de metais pesados estudados, conforme pode ser visto nos Quadros 12 e 13.

Quadro 12. Teores médios das variáveis físicas e químicas, obtidos pela realocação dos solos dos grupos, a partir da análise discriminante (AD)

Grupos	pH	CTC _e ⁽¹⁾	Areia	Silte	Argila	Sil+Arg	CO ⁽²⁾
		cmol _c dm ⁻³			dag kg ⁻¹		
1 ⁽¹⁾	5,26	4,28	45,75	13,38	40,88	54,25	2,06
2 ⁽³⁾	4,89	2,72	55,21	7,28	37,52	44,79	2,27
4 ⁽³⁾	4,90	5,78	66,50	6,71	26,79	33,50	1,97

⁽¹⁾ CTC efetiva obtida de acordo com EMBRAPA 1999.

⁽²⁾ Carbono orgânico total extraído de acordo com Yeomans & Bremner (1988), adaptado por Mendonça & Matos (2005).

Quadro 13. Teores médios (mg kg⁻¹) para 14 metais pesados nos quatro grupos obtidos a partir da análise de agrupamento (AG) e corrigidos pela análise discriminante (AD)⁽¹⁾

Grupos	Mn	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd	Cu
1	314,73	30,63	54,61	2,59	9,52	<LQP	6,96
2	93,72	48,64	11,54	5,75	5,84	<LQP	3,66
4	134,07	21,07	22,95	6,35	2,89	<LQP	2,27
	Mo	Co	Fe	Al	As	V	Ti
1	0,37	16,87	36701,31	16189,85	6,41	117,58	7739,62
2	0,93	6,96	30428,02	16542,16	6,90	103,29	8003,96
4	2,14	5,24	18451,11	18017,65	10,98	49,05	4518,23

⁽¹⁾ Teores totais extraídos conforme o método SW 846 EPA 3052 (HNO₃ + HCL + HF).

3.9. Funções de classificação

O uso da análise discriminante além de avaliar o grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos permite também obter as funções de classificação para os diferentes grupos (Quadro 14).

Quadro 14. Funções de classificação obtidas pela análise discriminante (AD) para a introdução de novas amostras nos grupos previamente formados ⁽¹⁾

$$Y_{G1} = (3,1532 \times CO) + (0,5804 \times Co) + (-0,0008 \times Ti) + (3,6961 \times Mo) + (0,6015 \times Sil+Arg) + (-0,0284 \times V) + (0,0573 \times Mn) + (0,2377 \times Cr) + (-0,2723 \times Zn) - 57,0948$$

$$Y_{G2} = (0,8651 \times CO) + (0,9512 \times Co) + (-0,0002 \times Ti) + (1,0630 \times Mo) + (0,2327 \times Sil+Arg) + (0,1385 \times V) + (0,0615 \times Mn) + (0,0105 \times Cr) + (-0,0410 \times Zn) - 34,3868$$

$$Y_{G3} = (0,5759 \times CO) + (-0,5700 \times Co) + (0,0014 \times Ti) + (0,7646 \times Mo) + (0,2058 \times Sil+Arg) + (0,0977 \times V) + (0,0377 \times Mn) + (0,0644 \times Cr) + (-0,0227 \times Zn) - 17,8669$$

$$Y_{G4} = (0,6735 \times CO) + (-0,4849 \times Co) + (0,0008 \times Ti) + (1,3310 \times Mo) + (0,1796 \times Sil+Arg) + (0,0522 \times V) + (0,0331 \times Mn) + (0,0306 \times Cr) + (0,0322 \times Zn) - 11,4661$$

⁽¹⁾ Y_{G1}= Grupo 1; Y_{G2}= Grupo 2; Y_{G3}= Grupo 3; Y_{G4}= Grupo 4.

Com estas funções é possível alocar novas amostras nos grupos já formados. Os novos casos são classificados no grupo para o qual a função de classificação resulta no maior valor (Statsoft, 1999, citado por Fadigas et al., 2006). Para se exemplificar o uso das funções de classificação tomaremos como exemplo uma amostra de solo, pertencente à classe dos Gleissolos, cujos atributos considerados estão descritos no Quadro 15.

Quadro 15. Características químicas e físicas da amostra utilizada para avaliar a eficiência das funções discriminantes na alocação de novas amostras nos grupos formados.

Cr	Co	Mn	Mo	Ti	V	Zn	Sil+Arg	CO
mg kg ⁻¹							dag kg ⁻¹	
86,18	5,74	43,11	5,50	6550,76	75,69	29,25	99	7,56

Os valores obtidos para cada função (Y_{G1}= 57,55; Y_{G2}= 18,03; Y_{G3}= 30,87; Y_{G4}= 30,14) são resultantes da substituição das variáveis (CO, Co, Ti, Mo, Sil+Arg, V, Mn, Cr e Zn) pelos teores determinados para cada variável, na amostra. Comparando os resultados entre si, observa-se que o maior valor entre as funções, foi para a função Y_{G1}, indicando que essa amostra tem maior possibilidade de pertencer ao Grupo 1.

3.10. Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ)

A tendência mundial sugere a adoção dos VRQ para metais pesados em solos como uma primeira etapa nas ações de monitoramento da qualidade ambiental. Daí a importância desses valores serem estabelecidos, sempre que possível com base em dados locais ou em áreas com características pedogeológicas semelhantes àquelas em

estudo (CETESB, 2001; Borges Jr. et al., 2002). No Quadro 16 são apresentados os VRQ para solos do Estado do Espírito Santo, obtidos a partir dos percentis 75 (quartil superior) e 90 dos teores totais para doze metais pesados.

Quadro 16. Valores de Referência de Qualidade (mg kg^{-1}) para solos do Estado do Espírito Santo.

	Mn	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd
Média	131,69	40,34	21,02	5,39	6,44	< LQ
Máximo	602,38	103,97	87,54	70,69	25,60	< LQ
Mínimo	5,56	0,23	0,32	2,27	0,46	< LQ
P 75 ⁽¹⁾	137,80	54,13	29,87	<4,54	9,17	< 0,13
P 90	253,01	68,81	49,32	8,92	17,22	< 0,13
	Mo	Co	Cu	Ti	As	V
Média	1,44	7,90	4,98	6975,81	8,14	89,91
Máximo	10,23	25,39	40,05	13933,46	28,31	163,64
Mínimo	0,10	0,20	0,01	245,52	6,41	0,46
P 75 ⁽¹⁾	1,74	10,21	5,91	8775,97	< 12,83	109,96
P 90	3,36	14,56	10,78	10188,89	14,28	129,35

⁽¹⁾ Sugerido como valor de referência de qualidade (VRQ) pela proposta de resolução do CONAMA (2008) para o gerenciamento de áreas contaminadas.

De modo geral, os VRQ obtidos pelo quartil superior (Quadro 16) foram semelhantes aos valores reportados por Su & Yang (2007) para solos da Ásia em relação a Cr ($55,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($33,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cu ($5,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Os valores obtidos por esses autores para Mn ($404,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($17,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($15,5 \text{ mg kg}^{-1}$) foram superiores e para As ($5,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e Co ($5,7 \text{ mg kg}^{-1}$) foram inferiores aos resultados obtidos para os solos do ES. Estudos conduzidos por Bradford et al. (1996) para solos da Califórnia, por Ma et al. (1997) e Chen et al. (1999) para solos da Flórida, mostram que os VRQ obtidos para os solos do Espírito Santo se encontram dentro do intervalo de confiança estabelecidos por estes autores, para a maioria dos metais pesados analisados. Em relação aos VRQ propostos por Fadigas et al. (2006) para solos brasileiros, observou-se que os valores do quartil superior médio (P 75) entre os grupos para Cr (41 mg kg^{-1}) e Co (8 mg kg^{-1}) estão ligeiramente abaixo dos estabelecidos para o ES (Quadro 16). Os valores obtidos por Fadigas et al. (2006) para Ni (17 mg kg^{-1}), Cu (25 mg kg^{-1}), Cd ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb (20 mg kg^{-1}) apresentam-se acima e para o Zn (30 mg kg^{-1}) aproxima-se muito do valor obtido para o ES. Essas diferenças nos teores médios e nos valores de referência de qualidade para metais pesados são comuns nesse tipo de estudo dadas as diferenças de composição mineralógica do material de origem dos solos e das influências climáticas nos processos pedogenéticos (Tack et al., 1997; De Temmerman et al., 2003). Características dos solos como teor e composição da

fração argila e conteúdo de matéria orgânica, as condições físicas e químicas e diferenças entre técnicas analíticas empregadas nas determinações também contribuem para a variabilidade dos resultados.

A despeito das diferenças metodológicas e das condições geoclimáticas e geomorfológicas, os VRQ's obtidos neste estudo estão bem próximos ou abaixo daqueles obtidos por CETESB (2001), Fadigas et al. (2006) e também em relação a valores internacionais. Vale salientar que os valores obtidos para o Estado de São Paulo (CETESB, 2001) não representam os teores totais, posto que foram extraídos com água régia. Também os resultados de Fadigas et al. (2006) reúnem dados obtidos a partir de extração com água régia e digestão nitro-perclórica, considerados teores "semi-totais". Ainda assim, os teores totais obtidos para os solos do Estado do Espírito Santo não produziram valores de referência substancialmente superiores aos obtidos por esses autores. Tais resultados sugerem valores comparáveis entre teores totais e semi-totais. Provavelmente as diferenças entre os teores totais, obtidos por digestão fluorídrica, e os teores semi-totais, obtidos por água régia, não são relevantes em solos mais argilosos e bastante intemperizados como os Latossolos e Argissolos, que são as classes dominantes no Brasil. Isto porque, nestas condições a fração areia dos solos é dominada por quartzo e já não restam muitos metais dentro das estruturas dos silicatos. A tendência é de acúmulo de metais na fração argila, associados às fases mais oxídicas ou orgânicas dos solos. Já, em solos mais jovens, de textura mais grosseira, pode-se esperar maiores diferenças entre teores totais e semi-totais, a depender da mineralogia das frações areia e silte.

A proposta de resolução do CONAMA (CONAMA, 2008) sugere que valores discrepantes ("outliers") devem ser eliminados da matriz de dados para estabelecimento dos valores de referência. De modo geral, não foram encontrados valores que possam ser considerados discrepantes nas amostras de solos das bacias estudadas. Apenas o Pb poderia ser considerado suspeito, já que o maior valor supera a média em mais de dez vezes (Quadro 16). Não obstante, o teor máximo encontrado para Pb encontra-se dentro da faixa de variação considerada normal na literatura consultada (CETESB, 2001). Além disso, os VRQ obtidos, mesmo considerando o percentil 90 (Quadro 16), em geral, são inferiores aos reportados na literatura nacional (Fadigas et al. 2002, 2006; CETESB, 2001).

Verifica-se que ao considerar o percentil 90 (P 90) para o estabelecimento do VRQ, o valor praticamente dobra em relação ao quartil superior (P 75), para a maioria dos metais pesados analisados, com exceções para Cr, Co e V (Quadro 15). Isto

significa que, ao ser mais restritivo tendo em vista maior segurança ambiental, o número de casos de solos suspeitos de contaminação aumenta o que obviamente traz desvantagens para o gerenciamento das áreas contaminadas por parte dos órgãos ambientais. Isto, porém, nem sempre se traduz em maior qualidade ambiental, posto que os dados para obtenção dos VRQ são obtidos a partir de áreas preservadas ou minimamente impactadas por efeito antrópico. Em consequência, a grande maioria dos valores que extrapolam o quartil superior, provavelmente não representa deterioração da qualidade ambiental dos solos. Por esta razão é mais razoável adotar o valor menos restritivo (P 90) ou adotar vários valores dentro de um mesmo Estado, a partir de grupos de solos compatíveis quanto as suas propriedades, agrupados por critérios, de preferência pedogeoclimáticos e pedogeomorfológicos, com base em métodos estatísticos adequados, conforme será discutido a seguir.

3.11. Estabelecimento de VRQ a partir de grupos de solos

Comparando os grupos entre si, percebe-se grande variabilidade dos teores médios (Quadro 10) e dos VRQ's obtidos (Quadro 17) para a maioria dos metais pesados em solos. Deve-se ter em mente que a alocação das amostras em um mesmo grupo, a partir da análise de agrupamento, é uma questão numérica decorrente das semelhanças de teores totais de metais pesados e de características físicas e químicas correlacionadas. Não obstante, revela-se a necessidade de interpretar a composição dos grupos em relação a outros fatores ambientais, em especial aspectos geoclimáticos e geomorfológicos. Neste aspecto, verifica-se que aparentemente, não há uma relação direta dos diferentes grupos com o material de origem. A relação dos diferentes solos em um mesmo grupo com o material de origem não é óbvia e pode ser mais bem estabelecida quando se leva em consideração o relevo.

Isso significa que, ao contrário do que se pensava, a distribuição de metais pesados nos solos do Espírito Santo está mais intimamente relacionada com o relevo (geomorfologia) do que propriamente com o material de origem e, ou, com as classes de solo. As razões para este fato decorrem, até certo ponto, de certa homogeneidade dos litotipos na região Serrana, dominada por rochas ígneas ou metamórficas, em geral ácidas, de natureza granítica e gnáissica. As rochas sedimentares que ocorrem nas cotas mais altas do Estado provavelmente são produtos de alteração do embasamento cristalino e, portanto, não diferem substancialmente do corpo ígneo/metamórfico original. Por outro lado, os sedimentos depositados que ocorrem em cotas mais baixas, próximas ao nível do mar, provavelmente exerceram um papel de “filtro”, retendo e

concentrando os elementos que migram nas soluções lixiviadas do continente para os oceanos. Daí a razão da tendência de maiores teores de metais pesados em solos argilosos e mais ricos em matéria orgânica desenvolvidos sobre os sedimentos finos próximos ao Litoral (Grupo 3). O mesmo não ocorre com os sedimentos do grupo Barreiras, cujos solos encontram-se predominantemente no Grupo 2, ou com sedimentos mais arenosos depositados próximos ao litoral formando as regiões de restinga (predominantemente no Grupo 4). Esses solos são essencialmente vulneráveis à lixiviação devido a sua alta condutividade hidráulica e sua baixa reatividade o que se reflete em baixa capacidade de retenção de metais pesados.

As relações dos valores de referência com a geomorfologia do Estado ficam mais evidentes quando se examina a composição dos Grupos 1 e 3. O Grupo 1 é formado por amostras de solos de regiões de relevo movimentado (ondulado a forte ondulado), próximas a região serrana (Figura 4). Nesse grupo apenas um solo, pertencente à classe dos Espodossolos, é proveniente da região mais baixa do Estado e de origem sedimentar. Os demais solos são oriundos de materiais ígneos e metamórficos. O Grupo 3 é constituído em sua totalidade por amostras de solo das regiões mais planas e menos movimentadas, localizadas próximas ao litoral. O Grupo 3 reúne solos com maiores teores de argila e matéria orgânica, conforme discutido anteriormente. Todos os solos pertencentes ao Grupo 3 são derivados de sedimentos finos da região litorânea do Estado.

O Grupo 2 reúne solos das regiões mais altas (serrana) do Estado apresentando relevo ondulado a forte ondulado, até solos da região dos tabuleiros costeiros (Figura 4). Porém os solos das regiões litorâneas pertencentes ao Grupo 2 são, de modo geral, mais arenosos que os solos do Grupo 1 e mais argilosos que os solos do Grupo 4. Portanto, para a formação do Grupo 2 não fica claro o controle geomorfológico ou geográfico, porém a influência do material de origem foi determinante, pois reúne materiais relativamente pobres em metais pesados, apesar de diversos. No Grupo 4 também não é clara a influência geomorfológica, entretanto a influência do material de origem é mais evidente. Cerca da metade dos solos deste grupo pertencem à região de relevo suave ondulado a ondulado, na transição entre a baixada litorânea e a região serrana, desenvolvidos sobre rochas ígneas e metamórficas da unidade geológica Paraíba do Sul. A outra metade reúne solos da região mais baixa do Estado desenvolvida sobre sedimentos terciários do grupo barreiras ou flúvio-lagunares.

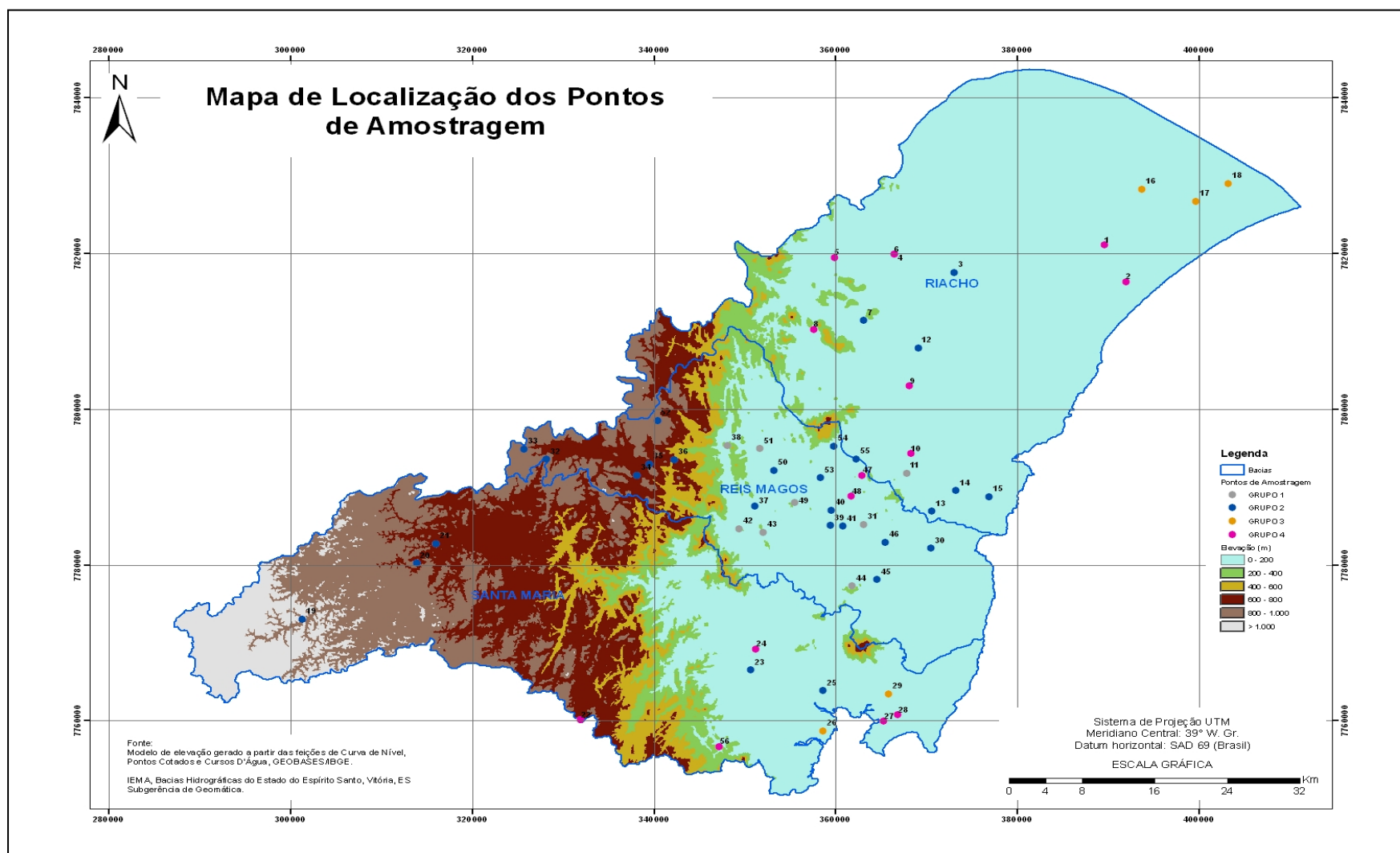


Figura 4. Modelo digital de elevação das bacias hidrográfica Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitoria com a localização dos pontos de amostragem.

A proposição de listas orientadoras é uma ferramenta que apresenta uma série de vantagens em relação a outras medidas conservativas pela sua agilidade e facilidade de entendimento e implementação. Deste ponto de vista, não seria conveniente apresentar muitos VRQ's para grupos distintos de solos em um mesmo Estado. Por outro lado, a adoção de um único VRQ geral tem a desvantagem de não representar convenientemente as situações anômalas. No presente caso, alguns solos dos Grupos 1, 3 e 4 seriam considerados situações anômalas para vários metais em relação aos VRQ's gerais (Quadro 16). Isto poderia sugerir a necessidade de investigações mais detalhadas e suspeita de contaminação antrópica para situações normais a julgar pelos VRQ's específicos dos grupos (Quadro 17). Obviamente tal situação tornaria mais complexa e laboriosa a gestão das áreas contaminadas no Estado. Portanto, sugere-se que os maiores e os menores valores dos percentís 75 e 90 obtidos para os diferentes grupos sejam considerados a flutuação do background ou a faixa de Valores de Referência de Qualidade para metais pesados nos solos das Bacias Hidrográficas do Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo. Estes valores também poderiam ser considerados para outras áreas do Estado, sempre que os solos apresentarem características semelhantes aos considerados neste trabalho. Para tanto basta classificar as novas amostras dentro dos grupos por meio das funções de classificação, obtidas pela análise discriminante.

Quadro 17. Percentis 75 e 90 estabelecidos a partir de grupos de solos ⁽¹⁾

Elemento	G1		G2		G3		G4	
	P 75	P90	P 75	P90	P 75	P90	P 75	P90
Mn	408,33	550,41	97,67	119,05	51,80	71,57	192,53	243,68
Cr	42,41	50,10	58,65	73,98	70,00	79,71	28,76	30,13
Zn	70,02	79,04	13,83	19,25	20,49	25,75	35,05	49,21
Pb	2,27	3,05	2,27	8,44	9,01	9,26	6,19	14,32
Ni	17,18	19,79	7,86	12,35	18,92	21,54	3,72	6,52
Cd	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
Mo	0,40	0,66	1,05	1,91	5,50	8,34	3,05	3,43
Co	18,52	22,59	8,30	10,18	7,64	10,12	8,21	11,27
Cu	8,15	12,63	7,05	9,47	22,54	33,05	3,34	5,06
Ti	10009,87	10301,76	8798,35	10582,74	9166,14	9722,78	5282,24	8006,20
As	6,41	6,41	6,41	6,41	14,23	16,14	14,59	19,55
V	130,03	148,88	115,35	131,91	79,81	94,31	67,75	90,06

⁽¹⁾ Grupos estabelecidos pela análise de agrupamento e corrigidos através da análise discriminante.

4. CONCLUSÕES

Os teores extraídos para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn nos solos das Bacias Hidrográficas do Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória são relativamente baixos e influenciados pela geologia e geomorfologia do Estado. Em consequência os Valores de Referência de Qualidade obtidos para metais pesados no Estado do Espírito Santo foram semelhantes ou inferiores aos obtidos para outras Regiões do Brasil e do mundo.

A técnica de análise multivariada possibilitou identificar a importância das variáveis na variação geral dos resultados e a obtenção dos valores de referência de qualidade (VRQ), estabelecendo correlação estatística entre os parâmetros do solo e as concentrações de metais pesados.

A partir da análise da correlação de Pearson e da análise de componentes principais foi possível verificar a importância das variáveis na variação geral dos resultados e selecionar aquelas que melhor se correlacionaram com os teores de metais pesados.

A análise discriminante permitiu obter equações lineares de correlação, com um número expressivo de variáveis, as quais possibilitam a introdução de novas amostras nos grupos previamente definidos para a obtenção dos respectivos Valores de Referência de Qualidade (VRQ).

Os Valores de Referência de Qualidade para metais pesados nos solos do Espírito Santo podem ser determinados considerando-se grupos de solos mais homogêneos. Os valores assim obtidos variam amplamente entre os grupos. Por essa razão a obtenção dos VRQ's para todos os solos em conjunto tem a desvantagem de subestimar ou superestimar os valores para um grande número de solos.

A adoção de VRQ's obtidos para grupos de solos tem a vantagem de representar convenientemente as situações anômalas. Portanto, sugere-se que os maiores e os menores valores dos percentís 75 e 90 obtidos para os diferentes grupos sejam considerados a faixa de Valores de Referência de Qualidade para metais pesados nos solos das Bacias Hidrográficas do Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo.

5. BIBLIOGRAFIA

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: Torrado-Vidal, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. eds. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, SBCS, 2005. v.IV, p.1- 42.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, Wiley, 1990. 339p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & de OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 21:9-16, 1997.

AMES, K.C. & PRYCH, E.A. Background concentrations of metals in soils from selected regions in the State of Washington. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4018, Tacoma, 1995.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. & GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 26:17-27, 2002.

BORGES, JR.M. Distribuição e contaminação de Zn Cd e Pb em perfis de solo e obtenção de valores de referência local no município de Vazante - MG. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2002. 152p. (Tese de Doutorado)

BOWEN, H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. London, Academic Press, 1979. 176p.

BRADFORD, G. R.; CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; BAKTHAR, D.; FRAMPTON, J. A. & WRIGTH, H. Background Concentrations of Trace and Major Elements in California Soils, Technical Report, Karney Foundation Special Report of University of California, Riverside, 1996.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M. & CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. Commun. Soil Sci. Plant. Anal., 34:547-557, 2003.

CHEN, J., WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y. & ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. *Water Air Soil Poll.*, 57-58:699-712, 1991.

CHEN, M.; MA, L.Q. & HARRIS, W.G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *J. Environ. Qual.*, 28:1173–1181, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001. 247 p. (Relatório Técnico)

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Estabelecimento de diretrizes e procedimentos para gerenciamentos de áreas contaminadas. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/ctgt/gt.cfm.htm>> Acesso em 20 de jul. 2008.

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

CRUZ, C.D. & REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa, UFV, 2001. 390p.

DAVIES, B.E. & WIXSON, B.G. Use of factor analysis to differentiate pollutants from other trace metals in surface soils of the mineralized area of Madison County, Missouri, USA. *Water Air Soil Poll.*, 33:339-348, 1987.

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

DE TEMMERMAN, L.; VANONGEVAL, L.; BOON, W. & HOENIG, G. Heavy metal content of arable soils in northern Belgium. *Water Air Soil Poll.*, 148:61-73, 2003.

DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; FONTES, M. P. F.; KER, J. C. & SCHAEFER, C. E. G. R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. *R. Bras. C. Solo*, 27:765-772, 2003.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço nacional de levantamento e conservação de solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1978. 461p. (Boletim técnico n. 45)

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

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 412p.

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

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

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

GOUGH, L.P.; SEVERSON, R.C. & JACKSON, L.L. Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water Air Soil Poll.*, 74:1-17, 1994.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M. L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In:

Torrado-Vidal, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. eds. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, SBCS, 2005. v.IV p.345-390.

HEINRICHS, H.; SCHULTZ-DOBRICK, B. & WEDEPOHL, K. H. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:1519-1532, 1980.

HOLMGREN, G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L. & DANIELS, R.B. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *J. Environ. Qual.*, 22:335-348, 1993.

HOPKE, P. *Methods of environmental data analysis*. New York, Elsevier applied science. 1992. 196p.

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

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

JOHNSON, R.A. & WICHERN, D.W. *Applied multivariate Statistical analysis*. 4.ed. New Jersey, Prentice Hall, 1998. 815p.

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

LEE, B.D.; CARTER, B.J.; BASTA, N.T. & WEAVER, B. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:218-233, 1997.

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: CETESB ed. Prevenção e controle da poluição do solo e das águas subterrâneas. São Paulo, CETESB, 2000. p.68-77.

LOGAN, T.J. & MILLER R.H. Background levels of heavy metals in Ohio farm soils. Soil contamination analysis. Res. Circ. Ohio Agric. Res. Dev. Cent., 275:3-15, 1983.

LOSKA, K.; WIECHUMA, D.; Application of principal component for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. Chemosph., 51: 723-733, 2003.

MA, L.Q.; TAN, F. & HARRIS, W.G. Concentrations and distributions of eleven elements in Florida soils. J. Environ. Qual., 26:769-775, 1997.

MARDIA, K.V.; KENT, J.T.; BIBBY, J.M. Multivariate analysis. London, Academic Press, 1995. 518p.

MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURI, N. & MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. Geoderma, 121:31-43, 2004.

MCGRATH, S.P. The range of metal concentrations in topsoils of England and Wales in relation to soil protection guidelines. In Hemphill, D.D. ed. Trace substance in environmental health; proceedings. Univ. of Missouri, Columbia, MI., 1986. p.242-252

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. R. Bras. C. Solo, 24:269-284, 2000.

MENDONÇA, M.L.T.G. Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006. 181p. (Tese de Doutorado)

MENDONÇA, E.S. & MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: métodos de análise. Viçosa, UFV, 2005. 107p.

MOURA, C.V.A. Aplicação de tratamento estatístico multivariante em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de Carajás. R. Bras. Geociências, 15:241-248, 1985.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. Eur. J. of Soil Sci., 45:419-429, 1994.

NALOVIC, L. Étude spectrographique des éléments traces et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 16:11-17, 1969.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. & CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. R. Ceres, 45:1451-1465, 1999.

PIERCE, F.J.; R.H. DOWDY, & D.F. GRIGAL. Concentrations of six trace metals in some major Minnesota soil series. J. Environ. Qual., 11:416-422, 1982.

QUINÁGLIA, G.A. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006. 239p. (Tese de Doutorado)

ROSS, S. M. Toxic metals in soil-plant systems. Chichester, John Willey & Sons, 1994. 469p.

RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão silte+argila. R. Bras. C. Solo, 29:297-300, 2005.

SINGH, B.R. & STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B.A, eds. Advances in soil science: soil process and water quality. USA, Lewis, 1994. p.233-237.

SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 202p. (Tese Doutorado)

STATSOFT, INC. Statistica for Windows – computer program manual. Tulsa, StatSoft, 1999.

SU, Y. E YANG, R. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, North-west China. *J. Geochem. Explor.*, 98:57-64, 2008.

TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G.; VANMECHELEN, L. & VAN RANST, E. Baseline concentrations levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Sci. Total Environ.*, 201:113-123, 1997.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). Soil screening guidance: thecnical background document. Washington, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. Washington, Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 1992. 99p.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. EPA SW-846/3052. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em 19 fev. 2007.

VENDRAME, P. R. S.; BRITO, O. R.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Disponibilidade de ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na região do cerrado. *Pesqui. Agropecu. Bras.*, 42:859-864, 2007.

YONGMING, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C.; POSMENTIER, E. S.; Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of XI'an, Central China. *The Science of the total Environment*, 355:176-186, 2006.

YU, K.C.; TSAI, L.J.; CHEN, S.H.; HO, S.T.; Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Wat. Res.*, 35:2417-2428, 2001.

ANEXOS

ANEXO A

Quadro 1 A. Resultados da análise física para 56 amostras de solo.

Ref.	Unid.Map.	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe textural
————— dag kg ⁻¹ —————						
Argissolos						
29	PAa1	27	11	6	56	Argila
30	PAa1	38	9	13	40	Argilo-Arenosa
1	PAad3	40	17	4	39	Argilo-Arenosa
3	PAad3	50	12	5	33	Franco-Argilo-Arenosa
9	PAad3	58	16	4	22	Franco-Argilo-Arenosa
12	PAad3	40	14	7	39	Argilo-Arenosa
56	PAad3	43	9	10	38	Argilo-Arenosa
13	PAad4	41	20	9	30	Franco-Argilo-Arenosa
14	PAad4	55	14	5	26	Franco-Argilo-Arenosa
15	PAad4	34	19	6	41	Argilo-Arenosa
45	PAad4	33	11	4	52	Argila
43	PAad4	34	15	4	47	Argilo-Arenosa
7	PEe14	48	11	10	31	Franco-Argilo-Arenosa
44	PEe9	40	9	14	37	Argilo-Arenosa
Cambissolos						
52	Ca1	59	7	10	24	Franco-Argilo-Arenosa
20	Ca3	45	16	9	30	Franco-Argilo-Arenosa
21	Ca3	40	9	10	41	Argilo-Arenosa
34	Ca3	49	12	11	28	Franco-Argilo-Arenosa
35	Ca3	61	11	7	21	Franco-Argilo-Arenosa
36	Ca3	59	7	7	27	Franco-Argilo-Arenosa
Gleissolos						
17	Gad2	20	2	24	54	Argila
18	Gad2	14	2	14	70	Muito Argilosa
16	Gad2	8	1	26	65	Muito Argilosa
25	Gd	32	12	3	53	Argila
26	SKS	0	1	29	70	Muito Argilosa
10	SM	49	26	14	11	Franco-Arenosa
Espodossolos						
27	HPa2	69	6	6	19	Franco-Arenosa
28	HPa2	84	1	1	14	Areia-Franca
31	HPa2	1	9	36	54	Argila
Neossolos						
2	AMa2	90	7	0	3	Areia
47	Rde1	64	7	8	21	Franco-Argilo-Arenosa
48	Rde1	46	14	10	30	Franco-Argilo-Arenosa
49	Rde1	45	13	10	32	Franco-Argilo-Arenosa

Quadro 1 A, Cont.

Ref	Unid.Map.	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe textural
— dag kg ⁻¹ —						
Latossolos						
4	LAa3	39	12	3	46	Argilo-Arenosa
5	LAa3	73	6	5	16	Franco-Arenosa
6	LAa3	36	12	6	46	Argilo-Arenosa
11	LAa3	42	14	7	37	Argilo-Arenosa
55	LAa3	33	9	5	53	Argila
19	LVa17	45	20	9	26	Franco-Argilo-Arenosa
8	LVa19	34	6	7	53	Argila
38	LVa19	49	6	11	34	Franco-Argilo-Arenosa
22	LVa2	49	12	11	28	Franco-Argilo-Arenosa
23	LVa2	55	7	6	32	Franco-Argilo-Arenosa
24	LVa2	48	9	8	35	Argilo-Arenosa
37	LVa2	35	6	6	53	Argila
39	LVa2	54	14	8	24	Franco-Argilo-Arenosa
40	LVa2	40	7	6	47	Argilo-Arenosa
47	LVa2	29	9	11	51	Argila
32	LVad2	38	13	7	42	Argilo-Arenosa
33	LVad2	44	13	7	36	Argilo-Arenosa
53	LVad3	61	8	6	25	Franco-Argilo-Arenosa
54	LVad3	44	7	8	41	Argilo-Arenosa
50	LVde1	33	9	9	49	Argila
51	LVde1	31	8	8	53	Argila
42	LVPA	21	13	11	55	Argila
43	LVPA	51	14	10	25	Franco-Argilo-Arenosa

Quadro 2 A. Resultados da análise química para 56 amostras de solo de acordo com EMBRAPA (1999).

Ident.	Unid. Map	pH H ₂ O	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	T	m	V	CO
							cmol _c dm ⁻³				%	dag kg ⁻¹	
1	PAad3	4,97	0,52	0,31	0,08	0,05	1	7,67	0,96	8,63	51,02	11,12	1,43
2	AMa2	4,78	0,38	0,21	0,10	0,05	0,6	7,34	0,74	8,08	44,78	9,16	0,69
3	PAad3	4,50	0,44	0,39	0,16	0,03	1,47	9,57	1,02	10,59	58,98	9,63	2,25
4	LAA3	4,81	0,68	0,30	0,11	0,05	1,03	8,58	1,14	9,72	47,55	11,73	1,83
5	LAA3	5,92	1,90	0,90	0,27	0,02	0,20	4,70	3,09	7,79	6,08	39,67	1,82
6	LAA3	4,58	0,61	0,39	0,16	0,02	1,07	9,32	1,18	10,5	47,48	11,24	1,94
7	PEe14	5,83	3,44	1,75	0,55	0,03	0,20	7,10	5,77	12,87	3,35	44,83	1,64
8	LVa19	4,63	0,50	0,27	0,16	0,03	1,33	8,50	0,96	9,46	58,14	10,15	2,05
9	PAad3	4,50	0,39	0,26	0,10	0,03	0,93	9,24	0,78	10,02	54,47	7,78	1,90
10	SM	5,03	9,59	9,03	0,00	0,00	-	8,33	18,62	26,95	0,00	69,09	2,63
11	LAA3	5,44	1,13	0,65	0,07	0,03	0,53	7,43	1,88	9,31	22,10	20,19	1,55
12	PAad3	5,30	0,94	0,32	0,05	0,03	0,50	7,92	1,34	9,26	27,17	14,47	1,37
13	PAad4	5,01	1,17	0,52	0,23	0,06	0,50	8,42	1,98	10,4	20,16	19,04	1,70
14	PAad4	5,21	0,47	0,44	0,08	0,10	0,80	7,84	1,09	8,93	42,33	12,21	1,18
15	PAad4	4,36	0,39	0,34	0,12	0,06	1,33	9,65	0,91	10,56	59,44	8,62	2,59
16	Gad2	4,25	1,21	0,51	0,09	0,17	3,47	25,16	1,98	27,14	63,65	7,30	10,34
17	Gad2	4,40	1,98	0,61	0,06	0,11	3,63	36,55	2,76	39,31	56,83	7,02	21,97
18	Gad2	4,33	1,48	0,40	0,03	0,14	2,50	23,51	2,05	25,56	54,95	8,02	13,61
19	LVa17	4,56	0,02	0,04	0,08	0,03	1,33	15,76	0,17	15,93	88,69	1,07	3,64
20	Ca3	4,69	0,74	0,41	0,18	0,02	0,90	10,97	1,35	12,32	40,00	10,96	1,69
21	Ca3	4,91	1,86	0,64	0,19	0,03	0,57	10,64	2,72	13,36	17,24	20,36	2,65
22	LVa /Ca	4,55	0,44	0,38	0,19	0,03	1,97	13,12	1,04	14,16	65,41	7,34	3,01
23	LVa2	4,82	1,14	0,60	0,19	0,06	0,63	9,32	1,99	11,31	24,14	17,60	3,05
24	LVa2	4,83	0,49	0,37	0,15	0,07	1,03	10,07	1,08	11,15	48,90	9,69	1,37
25	Gd	5,18	1,63	1,31	0,11	0,13	0,20	8,00	3,18	11,18	5,92	28,44	2,28
26	SKS	6,79	4,74	2,37	0,14	4,50	0,10	4,70	11,75	16,45	0,84	71,43	7,56

Quadro 2 A, Cont.

Ident.	Unid. Map	pH H ₂ O	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	T	m	V	CO
cmol _c dm ⁻³											%		dag kg ⁻¹
27	HPa2	4,60	3,72	10,42	1,41	4,70	0,03	11,72	20,25	31,97	0,16	63,34	2,17
28	HPa2	4,97	0,40	0,10	0,05	0,09	1,23	11,88	0,64	12,52	65,84	5,11	2,91
29	PAa1	4,43	1,17	0,48	0,18	0,06	1,43	11,63	1,89	13,52	43,13	13,98	2,57
30	PAa1	4,49	0,05	0,15	0,09	0,09	1,93	13,45	0,38	13,83	83,57	2,75	3,36
31	HPa2	4,99	2,09	1,10	0,36	0,10	0,60	10,40	3,65	14,05	14,12	25,98	5,95
32	LVad2	4,46	0,21	0,24	0,09	0,04	1,70	10,64	0,58	11,22	74,56	5,17	2,17
33	LVad2	4,15	0,29	0,12	0,18	0,03	2,70	18,15	0,62	18,77	81,33	3,30	3,69
34	Ca3	5,12	1,69	0,33	0,15	0,08	0,80	15,18	2,25	17,43	26,23	12,91	6,05
35	Ca3	4,81	0,74	0,26	0,13	0,05	1,17	12,71	1,18	13,89	49,72	8,50	4,59
36	Ca3	4,49	0,38	0,14	0,11	0,02	1,27	12,46	0,65	13,11	66,09	4,96	2,34
37	LVa2	4,30	0,25	0,20	0,17	0,04	1,90	11,14	0,66	11,8	74,22	5,59	2,12
38	LVa19	4,64	0,60	0,51	0,40	0,04	2,00	11,06	1,55	12,61	56,34	12,29	1,87
39	LVa2	5,56	1,05	0,49	0,24	0,07	0,33	7,51	1,85	9,36	15,27	19,76	0,25
40	LVa2	5,03	0,88	0,53	0,19	0,05	1,17	10,48	1,65	12,13	41,42	13,60	2,05
41	LVa2	4,88	1,63	0,77	0,21	0,03	0,40	8,83	2,64	11,47	13,16	23,02	1,24
42	LVPA	5,67	3,73	1,94	0,33	0,07	0,20	8,42	6,07	14,49	3,19	41,89	1,83
43	LVPA	5,83	3,42	1,08	0,53	0,08	0,23	7,43	5,11	12,54	4,37	40,75	1,41
44	PEe9	5,79	2,81	1,96	0,27	0,06	0,17	7,59	5,1	12,69	3,16	40,19	1,31
45	PAad4	4,97	1,16	0,61	0,12	0,04	0,87	8,91	1,93	10,84	30,99	17,80	1,63
46	PAad4	4,76	1,32	0,57	0,16	0,07	1,17	10,81	2,12	12,93	35,50	16,40	1,94
47	Rde1	5,55	1,72	0,44	0,11	0,05	0,23	6,19	2,32	8,51	9,14	27,26	1,19
48	Rde1	4,96	1,76	0,93	0,21	0,04	0,87	9,16	2,94	12,1	22,77	24,30	1,64
49	Rde1	5,33	4,28	1,33	0,46	0,04	0,17	8,17	6,11	14,28	2,66	42,79	1,34
50	LVde1	5,03	0,86	0,31	0,11	0,03	1,03	9,08	1,31	10,39	44,10	12,61	1,37
51	LVde1	4,38	0,58	0,37	0,21	0,03	1,63	10,97	1,19	12,16	57,85	9,79	1,25
52	Ca1	5,51	1,44	0,28	0,12	0,04	0,67	13,78	1,88	15,66	26,18	12,01	2,74

Quadro 2 A, Cont.

Ident.	Unid. Map	pH H ₂ O	Ca	Mg	k	Na	Al ³⁺	H+Al	SB	T	m	V	CO
								cmol _c dm ⁻³				%	dag kg ⁻¹
53	LVad3	5,53	1,46	0,43	0,12	0,02	0,43	6,77	2,03	8,8	17,59	23,07	1,16
54	LVad3	5,18	1,33	0,43	0,12	0,02	0,70	8,83	1,9	10,73	26,92	17,71	1,72
55	LAa3	4,45	0,63	0,45	0,23	0,04	1,53	11,63	1,35	12,98	53,18	10,40	1,49
56	PAad3	4,68	1,38	0,53	0,25	0,05	1,60	13,86	2,21	16,07	41,99	13,75	2,82

ANEXO B

Quadro 1 B. Teores totais médios (mg kg⁻¹) para 14 metais pesados determinados por espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES)

Identificação	U.M.	Mn	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd	Cu
1	PAad3	63,3528	28,8076	7,0940	17,5744	3,9110	0,1276	5,2500
2	AMa2	17,2981	0,2343	0,3239	2,2682	0,4619	0,1276	0,1136
3	PAad3	91,9208	39,3972	9,2135	5,9443	2,0351	0,0021	0,9169
4	LAa3	40,3830	51,7775	3,6118	8,8299	3,2820	0,1276	0,0126
5	LAa3	201,3480	21,6812	43,4126	2,2682	1,2061	0,1276	1,5018
6	LAa3	99,9056	28,6183	33,2985	2,2682	2,9246	0,1276	1,8769
7	PEe14	45,5587	51,0833	5,8176	8,3367	3,7413	0,1276	0,0126
8	LVa19	248,5783	22,3317	51,6983	2,2682	0,9641	0,1276	5,1557
9	PAad3	111,5986	29,8961	31,7416	2,2682	3,1357	0,1276	0,7942
10	SM	232,2407	14,1351	19,7991	2,2682	0,4619	0,1276	1,0349
11	LAa3	260,4778	25,8854	50,8791	2,2682	3,5036	0,1276	2,0461
12	PAad3	92,8507	72,7114	13,6398	2,2682	4,3232	0,1276	0,4001
13	PAad4	87,6270	30,2192	13,2770	2,2682	1,6189	0,1276	0,7068
14	PAad4	97,6689	31,3999	2,2768	2,2682	0,4619	0,1276	0,0126
15	PAad4	100,8784	32,0623	13,6984	2,2682	1,0545	0,1276	1,2041
16	Gad2	51,8015	58,4876	20,4939	2,2682	23,2871	0,1276	22,5447
17	Gad2	84,7438	36,2572	4,5429	2,2682	2,5100	0,1276	0,0126
18	Gad2	31,9940	57,6484	12,4499	2,2682	17,9063	0,1276	40,0518
19	LVa17	81,9544	90,7558	0,3239	2,2682	1,9656	0,1276	10,1106
20	Ca3	114,4741	103,9720	16,0626	2,2682	25,6009	0,1276	7,0514
21	Ca3	257,4426	53,2411	31,8153	2,2682	11,8743	0,1276	3,9018
22	LVa/Ca	71,4002	30,2372	19,6960	5,4891	8,8599	0,1276	3,5900
23	LVa2	97,1734	79,0795	7,9059	2,2682	12,8703	0,1276	9,1865
24	LVa2	46,2713	17,0008	0,3239	2,2682	0,4619	0,1276	0,0126
25	Gd	81,1436	58,6536	6,8076	12,4291	4,2726	0,1276	1,6163
26	SKS	43,1112	86,1842	29,2502	9,4274	18,9214	0,1276	17,8253
27	HPa2	51,8140	19,3579	8,1957	2,2682	1,9267	0,1276	2,1312
28	HPa2	5,5627	26,5809	0,3239	2,2682	3,0040	0,1276	1,5607

Quadro 1 B, Cont.

Identificação	U.M.	Mn	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd	Cu
29	PAa1	50,2776	70,0002	17,7315	9,0123	12,1604	0,1276	4,6398
30	PAa1	54,0064	59,1465	11,6169	2,2682	12,3045	0,1276	9,3086
31	HPa2	152,3873	58,1071	87,5353	2,2682	21,3098	0,1276	11,8605
32	LVad2	75,8840	45,6629	13,8283	8,2487	6,0988	0,1276	8,6275
33	LVad2	73,2597	56,7769	8,8519	2,2682	10,0956	0,1276	10,6090
34	Ca3	93,7609	39,1706	10,0625	2,2682	4,0763	0,1276	10,9598
35	Ca3	93,6713	32,6132	8,2029	2,2682	2,9976	0,1276	3,0378
36	Ca3	71,4454	47,9846	4,9647	2,2682	3,1488	0,1276	5,5766
37	LVa2	100,4333	20,1116	13,7988	2,2682	2,7894	0,1276	0,1464
38	LVa19	185,6253	46,6745	43,3583	2,2682	16,5334	0,1276	4,9977
39	LVa2	132,9361	35,0399	17,3595	2,2682	4,9260	0,1276	1,2486
40	LVa2	59,5175	33,8968	3,7683	2,2682	2,5171	0,1276	0,2584
41	LVa2	95,9628	37,4244	10,5497	2,2682	4,6851	0,1276	3,2733
42	LVPA	368,3986	40,9865	47,7537	2,2682	19,1377	0,1276	14,4300
43	LVPA	602,3822	17,8590	75,4051	2,2682	5,8265	0,1276	5,5657
44	PEe9	241,0233	18,0088	40,8781	2,2682	3,1063	0,1276	5,3696
45	PAad4	82,6375	34,0741	8,8120	2,2682	3,5140	0,1276	0,0126
46	PAad4	118,8638	37,7748	13,2783	2,2682	3,0663	0,1276	0,5806
47	Rde1	447,3673	4,9460	8,1151	32,3241	0,4619	0,1276	2,5715
48	Rde1	114,2246	30,5703	35,6359	6,7315	5,9592	0,1276	4,8267
49	Rde1	528,1369	11,5265	68,2210	4,8668	2,5297	0,1276	4,4564
50	LVde1	88,0004	21,5552	19,2355	2,2682	3,2251	0,1276	1,4616
51	LVde1	179,3729	25,9576	22,8851	2,2682	4,1927	0,1276	6,9174
52	Ca1	86,5856	31,0108	10,4969	2,2682	0,4619	0,1276	0,2546
53	LVad3	91,0980	67,6256	19,9204	2,2682	12,5285	0,1276	4,6337
54	LVad3	90,8386	66,0658	16,0367	70,6913	12,0035	0,1276	7,0936
55	LAa3	119,7872	50,3174	19,3144	2,2682	7,8633	0,1276	3,9953
56	PAad3	166,0778	20,5805	61,6407	6,4269	6,7611	0,1276	1,2937

Quadro 1 B, Cont.

Identificação	U.M.	Mo	Co	Fe	Al	As	V	Ti
1	PAad3	3,183836	8,362944	13980,62	21846,75	6,414399	52,43119	7709,078
2	AMa2	0,102449	0,202462	1464,955	6436,266	19,8516	0,461674	245,5168
3	PAad3	0,486171	10,63368	29455,46	18038,97	6,414399	86,97238	8151,143
4	LAa3	1,052001	7,3148	20108,08	17130,6	13,64054	79,84606	9025,774
5	LAa3	0,340733	6,825085	22482,91	18790,29	6,414399	41,46116	4150,444
6	LAa3	1,176292	12,17305	23628,98	17907,72	6,414399	91,91784	5494,005
7	PEe14	0,416196	6,705267	21229,82	15612,57	6,414399	75,50234	8697,386
8	LVa19	2,140991	6,945544	22616,57	14993,38	14,68327	40,74099	4062,341
9	PAad3	3,53919	12,21134	26233,98	15059,24	18,85794	94,24238	8133,543
10	SM	2,7918	9,164956	13915,13	17752,12	6,414399	38,88441	9822,822
11	LAa3	0,225582	21,38611	38723,02	16679,18	6,414399	121,9165	10005,57
12	PAad3	0,705691	6,193552	42716,28	17230,59	6,414399	130,7274	8228,693
13	PAad4	4,960613	10,07178	19253,97	16436,85	6,414399	72,55164	10456,46
14	PAad4	0,999442	9,132877	30315,79	17365	6,414399	88,05772	9886,011
15	PAad4	2,121919	11,29474	20509	16435,42	6,414399	70,06469	13574,61
16	Gad2	0,336104	5,49469	18730,93	21745,81	6,414399	74,0787	4131,76
17	Gad2	1,283911	7,64431	25322,08	18775,8	6,414399	79,81023	9166,142
18	Gad2	3,072746	1,462726	14413,32	20731,64	6,414399	78,86158	3415,814
19	LVa17	0,102449	4,65372	43532,97	18507,29	6,414399	155,0075	7993,217
20	Ca3	0,102449	5,178475	40253,09	18223	6,414399	118,9855	6253,923
21	Ca3	0,371676	6,739172	41603,54	17792,48	6,414399	115,3461	6256,1
22	LVa/Ca	0,392367	3,313408	28405,55	23209,1	6,414399	69,07807	4646,949
23	LVa2	0,102449	2,368246	36042,09	17491,83	6,414399	105,9819	5684,161
24	LVa2	3,135884	0,202462	21833,89	17551,78	6,414399	48,94228	3061,052
25	Gd	1,858268	9,49323	29171,88	11798,03	6,414399	120,4772	10283,9
26	SKS	5,499076	5,739539	17670,48	17619,99	14,22705	75,68733	6550,76
27	HPa2	1,701742	0,202462	12559,64	18752,3	6,414399	20,80028	2863,811
28	HPa2	8,203724	0,202462	5793,248	16787,11	6,414399	26,13621	2623,222

Quadro 1 B, Cont.

Identificação	U.M.	Mo	Co	Fe	Al	As	V	Ti
29	PAa1	10,22716	11,76987	16434,31	14496,64	17,4192	103,9835	10093,88
30	PAa1	4,01175	8,296391	17407,42	16186,23	6,414399	96,63721	11087,88
31	HPa2	0,4714	17,56461	32546,86	17914,46	6,414399	125,8625	7447,208
32	LVad2	0,953819	9,074774	29403,1	17379,53	6,414399	96,93611	8798,351
33	LVad2	0,517104	8,112669	35797,01	16759,96	13,16704	127,9709	8768,515
34	Ca3	0,466879	5,536484	24917,23	17228,86	6,414399	97,7176	6238,214
35	Ca3	1,215269	2,947809	23637,77	16810,67	6,414399	81,65026	4823,671
36	Ca3	0,642494	2,924752	34443,64	16779,61	6,414399	106,0483	5692,571
37	LVa2	0,229978	4,700953	34167,63	20348,21	6,414399	108,3602	6035,978
38	LVa19	0,250253	12,50228	42152,94	17434,8	6,414399	120,0909	6236,66
39	LVa2	0,475151	5,460661	21853,77	17610,4	6,414399	64,73157	5880,108
40	LVa2	0,631308	5,149033	22867,27	8736,754	6,414399	108,5663	6637,755
41	LVa2	0,48024	8,284438	21846,82	9724,762	6,414399	114,1409	8423,678
42	LVPA	1,096038	25,38732	37890,37	12387,14	6,414399	142,5487	10022,79
43	LVPA	0,33857	11,97383	30732,63	16315,15	6,414399	75,71066	4638,362
44	PEe9	0,102449	15,03983	34491,27	14868,65	6,414399	100,8796	7241,219
45	PAad4	1,275105	5,597911	36235,9	17595,48	6,414399	104,0421	6752,844
46	PAad4	0,524497	14,07691	26411,18	17603,9	6,414399	99,64133	13933,46
47	Rde1	0,554235	0,202462	9697,987	18840,49	14,32975	12,12852	1821,102
48	Rde1	0,473532	5,530931	23871,02	17481,58	28,30627	63,7751	4292,196
49	Rde1	0,381285	15,8622	30471,09	16654,31	6,414399	89,96496	5372,462
50	LVde1	0,102449	6,751594	35266,81	17174,38	6,414399	107,7099	7163,944
51	LVde1	0,102449	15,27511	46602,31	17265,11	6,414399	163,6449	10952,7
52	Ca1	0,21015	3,355229	32371,32	17936,81	6,414399	95,2994	5973,529
53	LVad3	0,48123	6,762956	30742,19	17433,71	6,414399	91,98264	6429,469
54	LVad3	0,226251	6,744866	38771,47	16269,26	6,414399	136,6219	6832,43
55	LAa3	1,314474	8,185372	42080,11	16081,58	6,414399	137,7357	8151,064
56	PAad3	2,207088	7,768758	31831,05	26838,88	6,414399	85,71993	4329,077