



Análise multivariada para metais pesados em solos do estado do Pará⁽¹⁾.

Antonio Rodrigues Fernandes⁽²⁾; Edna Santos Souza⁽³⁾; Anderson Martins de Souza Braz⁽²⁾.

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos da Capes, CNPQ e Fundação Amazônia da Amparo a Estudos e Pesquisas do Pará/Fapespa.

⁽²⁾Professor; Universidade Federal Rural da Amazônia/UFRA; Belém, PA; antonio.fernandes@ufra.edu.br; ⁽³⁾Estudante de doutorado; Universidade Federal Rural da Amazônia/UFRA; Belém, PA.

RESUMO: O conhecimento do teor de metais pesados em condições naturais fornece indicativos do teor no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição. As técnicas multivariadas vêm sendo empregadas em estudos geoquímicos, identificando o comportamento dos metais em relação a fase sólida do solo. Foi estudado os teores de metais pesados para solos do estado do Pará, a partir de métodos estatísticos multivariados. Foram coletadas 264 amostras de solos sob condições naturais ou com mínima intervenção antrópica nas camadas superficiais e subsuperficiais. Foram determinados os teores de Al, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Se e Zn; granulometria, pH, Ca, Mg, K, MO, óxidos de Si, Al, Fe e Mn. Os dados foram submetidos à análise de componentes principais para avaliar o comportamento dos metais em relação aos atributos físicos e químicos no solo. A análise de componentes principais possibilitou identificar as relações entre os atributos dos solos e os metais pesados. A capacidade de troca de cátions e o pH foram os atributos que mais influenciaram no comportamento dos metais no solo. Correlação positiva entre a argila, os óxidos e os metais são indicativos da predominância desses elementos nos argilominerais.

Termos de indexação: Elementos traços, solos da Amazônia, análise de componentes principais.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, sendo que os teores dependem do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. Além da natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos podem influenciar o teor dos metais pesados (Santos & Alleoni, 2012). A natureza dos constituintes minerais e orgânicos é determinante ao acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo. O conhecimento do teor de metais pesados

dos solos em condições naturais fornece indicativos do teor no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, a partir do estabelecimento de valores de background e valores de referências (VR). A determinação dos VR assume grande relevância, pois aumenta a responsabilidade em relação as atividades humanas que podem causar contaminação ambiental e é básico para estabelecimento de padrões de qualidade do solo (Paye et al., 2012).

A relação entre os metais e os atributos físicos e químicos do solo constitui um sistema dinâmico e complexo. Para o estudo geoquímico, como as relações entre os metais pesados e os atributos físico-químico do solo as técnicas que utilizam métodos estatísticos multivariados vem sendo consideradas as mais adequadas, por levar em consideração a contribuição simultânea dos atributos químicos e físicos e o comportamento dos metais no solo (Paye et al., 2012). Os métodos multivariados por considerar as variáveis simultaneamente, permite obter informações em conjunto, sem promover perdas relevantes dos dados. Entre as técnicas multivariadas mais empregada em estudos geoquímicos está a análise de componentes principais (ACP). A ACP é baseada nas combinações lineares das variáveis, o que permite reduzir um conjunto de dados em componentes principais sem perdas de informações (Moura et al., 2006).

O objetivo foi estudar os teores de metais pesados para solos do estado do Pará, a partir de métodos estatísticos multivariados.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados solos representativos do Estado do Pará, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos dos solos. As amostras de solos foram coletadas em 44 áreas, somando um total de 264, nas profundidades de 0-0,2 m e 0,8-1,0 m (Latossolo, Argissolo, Nitossolo e Plintossolo) e de 0-0,2 m e 0,4-0,6 m para (Gleissolo, Cambissolo e Neossolo). Para cada área de aproximadamente 20 ha, com características homogêneas entre si quanto à cor, textura do solo,



topografia, drenagem e cobertura vegetal foram coletadas três amostras compostas, nas duas profundidades, a partir de 10 amostras simples, conforme sugerido por Silva (1999).

Os metais estudados foram: Al, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Se e Zn. Visando estudos de correlação com os metais foram realizadas análises químicas de alguns atributos do solo, conforme Embrapa (1997). Teores de óxidos de Al e Fe foram extraídos com H_2SO_4 9 M. Os óxidos de Fe, Al e Mn mal cristalizados ("amorfo") e os óxidos de Fe "livre" ou cristalinos foram extraídos conforme Camargo et al. (1986) e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica.

A granulometria foi determinada após dispersão química, empregando o método do densímetro (Embrapa, 1997). A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo foram calculados os valores de capacidade de troca de cátions (CTC). Os teores de metais nas amostras foram extraídos por EPA 3051 (USEPA, 1996).

Foram realizadas análises descritiva e de componentes principais, do conjunto de solos, para sumarizar os valores obtidos dos atributos físicos e químicos e dos metais. A correlação das variáveis foi atribuída as componentes principais (CP), de acordo com o percentual da variância explicada (Hair et al., 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os atributos químicos, mineralógicos e granulométricos apresentaram grande variação o que sugere boa representatividade dos solos da região (Tabela 1). O pH foi o atributo com menor variação e indica que todos os solos estudados são ácidos. Os solos foram classificados como de textura argilo arenosa e baixos teores de matéria orgânica (MO), resultando em baixa CTC, característico de solos distróficos altamente intemperizados com predomínio de minerais secundários. Na fração argila predominaram os óxidos Al, Fe, Mn e Ti. Muitos metais estão associados aos óxidos, pois podem substituir nas estruturas dos minerais o Fe, Al, Mn e Ti, fazendo parte da rede cristalina de minerais secundários (Kabata-Pendias, 2010).

Em geral os teores extraídos para As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn foram baixos ao contrário de Fe, Al e Mn que foram altos (Tabela 2). Baixos teores de metais pesados em condições naturais estão relacionados a fatores geológicos e pedogenéticos da região. Os solos do estado do Pará são caracterizados como solos altamente intemperizados, com baixo pH, baixa CTC e mineralogia predominantemente caulinita e oxidica (Souza Braz et al., 2013). Essas condições aliadas a

intensa pluviosidade e temperatura propiciam a solubilização de metais pesados, que passam a ser facilmente perdidos do sistema (Paye et al., 2012).

A ACP foi realizada levando em consideração as variáveis que apresentaram correlação significativa determinadas a partir da correlação de Pearson (Dados não apresentados). As quatro primeiras componentes principais (CPs) foram escolhidas com base nos eigenvalores (Figura 1A), explicam 73% da variação total. A primeira (PC1) explicou 34,45% (Figura 1B), a segunda (PC2) 19,1% (Figura 1C), a terceira (CP3) 11,1% (Figura 1D) e a quarta (CP4) explicou 7,8% da variação total dos dados.

Os resultados da primeira e segunda componente mostram a influência do silte, MO e dos óxidos de manganês para os elementos Mn, Ni, Pb, As, Ba e Zn, o que pode ser indicativo da maior concentração desses elementos nessas frações do solo e a maior competição destes metais pelos sítios de adsorção da MO e do silte (Krishna et al., 2011). Os ácidos orgânicos desempenham papel importante na adsorção de metais em solos intemperizados como os solos da Amazônia, devido aumentar a CTC e favorecer a formação de complexos e quelatos entre os metais e os grupos funcionais da MO (Campos et al., 2010), o que reduz a perdas por lixiviação.

A argila apresentou correlação positiva e significativa com os elementos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn (Figura 1B), indicando um incremento no teor desses metais em solos mais argilosos em relação a solos arenosos. O teor de argila é um dos fatores de maior influência nos teores de metais pesados no solo, devido à associação entre os metais e os argilominerais. Em solos tropicais a fração argila é composta principalmente de óxidos de Fe, Al, o que justifica a associação entre os metais pesados, os óxidos e a argila na análise de componente, fato demonstrado com aproximação ou sobreposição de vetores (Alleoni et al., 2005).

Os metais Cr, Ni, Zn, Pb, Mo, Fe, Cd, Cu correlacionaram entre si e com os óxidos de ferro, silício, titânio, alumínio e manganês (Figura 1B), indicando a adsorção provável destes elementos nos oxihidróxidos (Yan et al., 2009). As características físico-químicas, como massa atômica, raio iônico e estado de oxidação semelhante favorece a correlação entre elementos (Marques et al., 2004).

Os óxidos desempenham papel importante na mobilidade e disponibilidade dos metais pesados em solos altamente intemperizados (He et al., 2010). A quimissorção de metais nos óxidos pode ocorrer em esfera interna ou externa dependendo do tipo e grau de cristalinidade do óxido. Quanto maior o grau de cristalinidade menor é a mobilidade e disponibilidade de metais pesados. No entanto, os



óxidos com alto grau de cristalinidade apresentam menor capacidade de adsorção devido o menor número de grupos funcionais livres (He et al., 2010).

Os óxidos de Mn mesmo sendo encontrado em teores menores do que os óxidos de Fe e Al (Tabela 1), apresentaram forte influência no comportamento de metais pesados no solo, devido apresentar as menores dimensões, elevada superfície específica e elevada capacidade para sorção de metais (He et al., 2010).

O pH apresentou correlação positiva com o Cu, Hg, Fe, Co, e a CTC correlacionou-se com o Zn, Ba, Mo, As, Mn, Ni e Pb (Figura 1B). Correlação entre os metais, a CTC e o pH mostram a influência do complexo sortivo na solubilidade, mobilidade e disponibilidade dos metais pesados (Zhao et al., 2014). Em solos com mineralogia caulínica e oxídica, a CTC é dependente do pH, em condições de baixo pH o solo apresenta baixa CTC e menor capacidade de adsorção (Campos et al., 2010). A acidez elevada favorece a mobilidade de metais nos solos, ao serem substituídos da superfície dos colóides pelos íons H⁺, deslocando-os para a solução. Em estudos com metais para solos do Espírito Santo, Paye et al. (2012) não observaram correlação significativa entre o pH e a CTC com a maioria dos elementos analisados. Por outro lado, em solos de Mato Grosso e Rondônia, Santos & Alleoni (2012) relataram correlação positiva entre Ni, Pb, Zn, Cu e a CTC.

CONCLUSÕES

A análise de componentes principais possibilitou identificar as relações entre os atributos dos solos e os metais pesados.

A capacidade de troca de cátions e o pH foram os atributos que melhor se correlacionaram com metais no solo.

O teor de argila correlacionou positivamente com os óxidos e os metais.

AGRADECIMENTOS

A Capes, CNPQ e Fundação Amazônia da Amparo a Estudos e Pesquisas do Pará/Fapespa, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

a. Periódicos:

CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência*, 6:547 – 565, 2010.
HAIR Jr., J. P.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. & BLACK, W.C. *Análise de Multivariada de dados*. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688p.

HE, J. Z.; MENG Y. T.; ZHENG, Y. M. & ZHANG, L. M. Cr(III) oxidation coupled with Mn (II) bacterial oxidation in the environment. *J. Hazard. Mater.*, 10:767–773, 2010.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soil and plants. 4 ed, p.cm. 2010. 423p.

KRISHNA, A. K.; MOHAN, K. R. & MURTHY, N. N. A Multivariate Statistical Approach for Monitoring of Heavy Metals in Sediments: A Case Study from Wailpalli Watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, 3:103-113, 2011.

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

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

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V. & MELO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. *Revista Brasileira Ciência Solo*, 36:1031-1042, 2012.

SANTOS, S. N. & ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185:5737-5748, 2012.

SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa, 1999. 370p.

SOUZA BRAZ, A.M.S. FERNANDES, A.R. FERREIRA, J.R. ALLEONI, L.R.F. Distribution coefficients of potentially toxic elements in soils from the eastern Amazon. *Environ Sci Pollut Res*, 20:7231-7242, 2013.

YAN, C. Z.; LI, Q.; Z. ZHANG, X. & LI, G. X. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surfasse sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environmental Earth Sciences*, 60:1469–1479, 2009.

ZHAO, L.; XU, Y.; HOU, H.; & SHANGGUAN, F. L. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China. *Science of the Total Environment*, 468–469:654–662, 2014.

b. Livro:

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A. & VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 1986. 94p (IAC, Boletim Técnico, 106).

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

USEPA-United States Environmental Protection Agency. Soil screening guidance: Technical background document. Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

c. Capítulo de livro:

ALLEONI, L. R. F. BORBA, R. P. & CAMARGO, O. A. Heavy metals: From cosmogony to Brazilian soils. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; & SILVA, A. P. (Eds.), *Tópicos em ciência do solo IV*. Soc. Bras. Ciênc. Solo, 2005. p.1- 42.



Tabela 1 - Estatística descritiva de atributos físicos e químicos dos solos

	N ¹	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
pH (H ₂ O)	264	4,45	0,7	4,4	2,5	6
CTC (mmolc kg ⁻¹)	264	3,3	4,1	1,8	0,3	21,6
MO (g kg ⁻¹)	264	19,6	13,4	16,9	5,6	76,3
Argila (g kg ⁻¹)	88	326,9	218,1	282,2	37,7	931,4
Silte (g kg ⁻¹)	88	151,7	174,7	95,9	1,9	784,9
Areia (g kg ⁻¹)	88	521,4	259,1	581,2	20	909,1
Al ₂ O ₃ OXA ² (g kg ⁻¹)	88	3,7	4,9	2,2	0,5	34,4
MnO ₃ OXA (g kg ⁻¹)	88	1,9	2,1	0,8	0	7,1
Fe ₂ O ₃ OXA (g kg ⁻¹)	88	2,6	2,6	1,9	0,1	12,4
Fe ₂ O ₃ DCB ³ (g kg ⁻¹)	88	34,7	36	21,5	1,4	143,3
Al ₂ O ₃ AS ⁴ (g kg ⁻¹)	88	109,6	64,8	98,6	0,4	313,3
Fe ₂ O ₃ AS (g kg ⁻¹)	88	59,46	67	29	0	325,3
MnO ₃ AS (g kg ⁻¹)	88	0,3	0,6	0,1	0	3,5
SiO ₂ AS (g kg ⁻¹)	88	101,5	62,3	86	4,5	268
TiO ₂ AS (g kg ⁻¹)	88	84,1	94,5	48	2,8	420,4

¹número de amostras avaliadas; ²oxalato; ³ditionito; ⁴ataque sulfúrico

Tabela 2 - Teores de elementos potencialmente tóxicos para solos do estado do Pará

	Al	Fe	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
	-- g kg ⁻¹ --		----- mg kg ⁻¹ -----										
Media	5,2	5,6	1,1	13,4	0,3	17,7	18,5	0,2	100	0,1	2,1	3,6	9,9
Mínimo	1,0	0,25	>0,06	0,9	>0,03	1,3	0,5	>0,04	>0,6	>0,03	0,2	0,2	1,1
Máximo	19,1	14,1	7,8	126,4	1,7	65,0	214	1,0	1218	0,5	23,0	16,1	79,6
DP ¹	3,4	2,9	1,3	18,9	0,4	12,1	39,6	0,2	201,8	0,1	3,7	3,5	14,4

Número de amostra=264; DP¹ desvio padrão; > = limite de quantificação do método

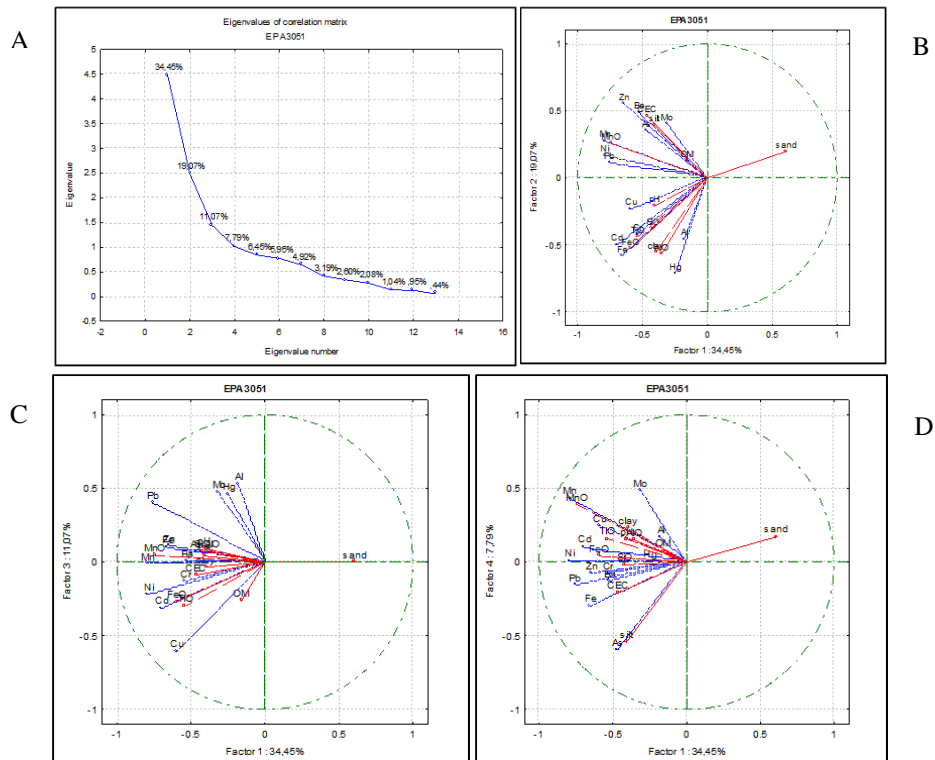


Figura 1 - Análises de componentes principais entre os metais e os atributos físicos e químicos do solo.