



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

Miranda Biondi, Caroline; Araújo do Nascimento, Clístenes Williams; de Brito Fabricio Neta, Adelazil
TEORES NATURAIS DE BÁRIO EM SOLOS DE REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 35, núm. 5, 2011, pp. 1819-1826

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180221126036>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Comissão 3.4 - Poluição, remediação do solo e recuperação de áreas degradadas

TEORES NATURAIS DE BÁRIO EM SOLOS DE REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO⁽¹⁾

**Caroline Miranda Biondi⁽²⁾, Clístenes Williams Araújo do
Nascimento⁽³⁾ & Adelazil de Brito Fabricio Neta⁽⁴⁾**

RESUMO

O bário (Ba) é um metal alcalino terroso de ocorrência natural no solo. É constituinte de carbonatos, sulfatos e silicatos e ocorre como substituto isomórfico de elementos como Ca e K nos minerais. Quando disponível em elevados teores no solo, o Ba pode causar toxidez a diversos organismos vivos. Para considerar que determinado solo está livre de contaminação por esse elemento, faz-se necessário conhecer os teores de Ba nesse solo em condição natural. Portanto, a determinação de teores naturais de Ba em solos é essencial para a construção de uma legislação que sirva de base ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas por esse elemento e que seja adequada à realidade pedológica local. Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi determinar os teores naturais de Ba como base de referência de qualidade para os Solos de Referência do Estado de Pernambuco. Foram coletadas amostras dos dois primeiros horizontes dos 35 perfis de referência, as quais foram submetidas à digestão ácida em micro-ondas (método 3051A). Nos extratos obtidos foi efetuada a determinação dos teores de Ba por ICP-OES. Observaram-se teores de Ba superiores aos valores de prevenção e de investigação estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2009), corroborando a necessidade de maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais. Os teores naturais de Ba determinados nos solos podem ser utilizados como base para a definição dos valores de referência de qualidade para Ba nos solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

Termos de indexação: contaminação de solo, ecotoxicidade, elemento traço, metal pesado.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado da primeira autora apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recebido para publicação em 23 de abril de 2010 e aprovado em 15 de junho de 2011.

⁽²⁾ Professora Adjunta do Departamento de Agronomia da UFRPE. R. Dom Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). E-mail: agrocarol@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Agronomia da UFRPE e bolsista CNPq. E-mail: clistenes@depa.ufrpe.br

⁽⁴⁾ Mestranda em Ciência do Solo no Departamento de Agronomia da UFRPE. Bolsista do CNPq. E-mail: adelazil_ufrpe@yahoo.com.br

SUMMARY: NATURAL CONCENTRATIONS OF BARIUM IN BENCHMARK SOILS OF PERNAMBUCO, BRAZIL

Barium is an alkaline-earth metal that occurs naturally in soils. It is present in soil in carbonates, sulphates and silicates as well as in the isomorphic substitution of calcium and magnesium in clay minerals. When available at high soil concentrations, Ba is toxic to several living organisms. To rule out the possibility of metal contamination of a particular soil, the natural metal concentrations of this soil must be known. Therefore, the natural soil concentrations of metals must be determined for soil monitoring and remediation, taking the local soil conditions into account. This study determined the natural Ba concentrations as threshold levels of this metal in reference soils of the state of Pernambuco. Samples from the two upper horizons of the 35 benchmark soil profiles were submitted to microwave-assisted acid digestion using method 3051A. Afterwards, the Ba concentration in extracts was obtained by ICP-OES. Ba concentrations above the prevention and investigation values according to the Brazilian guidelines (CONAMA, 2009) were observed. This corroborates the importance of a deeper knowledge of the regional soil diversity underlying national guidelines. The natural Ba concentrations determined in the soils can be used to define the Reference Quality Levels (natural concentration) in soils of Pernambuco, according to the Brazilian legislation.

Index terms: soil contamination, ecotoxicity, trace element, heavy metal.

INTRODUÇÃO

O bário (Ba) é um metal alcalino terroso de ocorrência natural no solo. É constituinte de carbonatos, sulfatos e silicatos e ocorre em minerais, como substituto isomórfico de elementos como Ca e K (Vázquez & Anta, 2009). Quando disponível em elevados teores no solo, pode causar toxidez a plantas e invertebrados, além de interferir na disponibilidade de S, devido à formação de sulfatos de baixa solubilidade (Kuperman et al., 2006; Coscione & Berton, 2009). Em animais, apenas cerca de 2 % do Ba ingerido na dieta é absorvido pelo organismo, tendendo a se acumular nos ossos em substituição ao Ca (CCME, 1999). O Ba está incluído na lista de substâncias perigosas da Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2010), sendo também regulamentado pela legislação ambiental de diversos países quanto aos valores orientadores de qualidade do solo.

Valores orientadores são valores preestabelecidos que permitem determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo. Em todo o mundo, utilizam-se várias terminologias para essa definição, estabelecendo, geralmente, faixas de valores indicativos dos diferentes níveis de contaminação do metal nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Esses valores são baseados na análise de solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica) e em análise de risco. A determinação dos teores naturais, em cada unidade da Federação, como

indicado pelo CONAMA, é o primeiro passo para a definição de valores orientadores de situações de contaminação, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (Baize & Sterckeman, 2001).

O Estado de Pernambuco, por possuir um conjunto de solos de referência, grupo de solos que representa a diversidade dos fatores e processos envolvidos na formação dos solos do Estado, com nenhuma e, ou, mínima atividade antrópica (Ribeiro, 1999), congrega a situação ideal para a definição de valores orientadores, recomendada pela Resolução do CONAMA (2009) em seu Anexo I, referente à seleção dos solos: “Identificar os tipos de solo em cada Estado, com base em critérios como o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solos que representem os comportamentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado”. Portanto, a análise da diversidade dos solos de Pernambuco possibilita a extração dos resultados, para uma extensão significativa do Estado (solos representados pela coleção), sem que haja necessidade da determinação de grande número de amostras nem tampouco a exclusão de amostras com teores naturais mais elevados, que seriam tratados como anomalias, dependendo do método utilizado para a obtenção de valores de referência de qualidade, como a utilização do percentil 75.

Nesse contexto, o objetivo da pesquisa foi determinar os teores naturais de Ba nos solos de referência de Pernambuco, considerando-se a

diversidade pedológica do material estudado. Os resultados deste trabalho permitirão o estabelecimento de valores de referência de qualidade desse elemento para solos do Estado, além de contribuir para o avanço nas discussões, em âmbito nacional, referentes à determinação de valores orientadores de qualidade de metais em solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e informações gerais sobre as amostras de solo

Para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas amostras dos dois primeiros horizontes dos 35 solos de referência do Estado de Pernambuco, nas três regiões fisiográficas do Estado (Figura 1). Classificação, localização e informações desses solos (Ribeiro, 1999; Oliveira & Nascimento, 2006) encontram-se nos quadros 1 e 2. As amostras, após secas ao ar, foram passadas em peneiras de náilon com abertura de 2 mm. Uma subamostra desse material foi macerada em almofariz de ágata e passado em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50), com malha de aço inoxidável.

A digestão das amostras baseou-se no método 3051A (USEPA, 1998). Para esse procedimento, transferiu-se 1 g das amostras pulverizadas para tubos de teflon (exceto para o Organossolo, do qual foi pesado apenas 0,50 g, limite superior indicado para digestão de material orgânico no modelo de tubo de micro-ondas utilizado), em que foram adicionados 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl. O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8' 40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 4' 30". Após o resfriamento, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 50 mL, sendo o volume dos balões completado com

água ultrapura e os extratos, filtrados em papel-filtro lento (Macherey Nagel®). As digestões foram realizadas em duplicatas.

A curva de calibração para determinação do metal foi preparada a partir de padrão 1.000 mg L⁻¹ de Ba (TITRISOL®, Merck), utilizando-se água ultrapura para diluição. A determinação dos teores do elemento foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES Optima 7000, Perkin Elmer).

Controle de qualidade das análises

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando duas amostras de solos com teores de Ba certificados. Os solos certificados utilizados foram o SRM 2711 Montana soil (Moderately elevated trace element concentrations) e o SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations), certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Os controles (SRM 2709 e SRM 2711) foram introduzidos a cada conjunto de 12 amostras analisadas e acompanharam todo o processo de digestão e dosagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recuperações de Ba nas amostras certificadas

As amostras do NIST, base para a comparação dos valores obtidos neste estudo, têm os teores certificados com base em métodos de determinação do teor total, seja por utilização de digestões contendo HF para decomposição dos silicatos do solo ou mediante a utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios X. As determinações dos elementos com base em digestões pseudototais, por exemplo, com utilização de HNO_3 e HCl (método 3051A), não devem ser comparados aos teores certificados totais. O próprio NIST recomenda a



Figura 1. Distribuição dos solos de referência do Estado de Pernambuco.

Quadro 1. Classe de solo, localização, município e região fisiográfica dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Classe de Solo	Localização	Município
Zona da Mata			
1	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico textura média/argilosa	07°25'22"S 35°10'54"W	Itambé
2	Argissolo Amarelo distrófico latossólico A moderado textura arenosa/média	07°37'30"S 34°57'30"W	Goiânia
3	Espodossolo Humilúvico órtico dúrico arênico A moderado	07°38'41"S 34°56'44"W	Goiânia
4	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico A moderado textura média/argilosa	08°01'42"S 34°51'42"W	Moreno
5	Chernossolo Argilúvico órtico típico textura média/argilosa	07°44'32"S 35°14'04"W	Nazaré da Mata
6	Latossolo Amarelo distrocoeso típico A moderado textura argilosa	08°38'39"S 35°09'15"W	Rio Formoso
7	Nitossolo Vermelho distroférreico típico A moderado textura muito argilosa	08°18'00"S 34°59'00"W	Cabo
8	Argissolo Vermelho eutrófico nitossólico textura muito argilosa	07°25'17"S 35°16'23"W	Camutanga
9	Plintossolo Argilúvico distrófico abrúptico A moderado textura média/argilosa	07°37'30"S 34°57'30"W	Goiânia
10	Argissolo Amarelo distrófico fragipânico A moderado textura média/argilosa	07°36'20"S 35°08'43"W	Aliança
11	Organossolo Háplico hérnico típico	08°27'37"S 35°04'48"W	Ipojuca
12	Gleissolo Háplico Ta eutrófico típico A moderado textura argilosa	08°25'22"S 35°01'14"W	Ipojuca
Agreste			
13	Neossolo Regolítico distrófico típico A moderado textura média (leve)	08°21'42"S 36°10'26"W	São Caetano
14	Planossolo Háplico eutrófico arênico solódico A moderado textura arenosa/argilosa	08°21'28"S 36°10'20"W	São Caetano
15	Planossolo Háplico eutrófico solódico A moderado textura média (leve)/média	08°27'26"S 36°12'49"W	Cachoeirinha
16	Argilossolo Vermelho eutrófico Câmbico A moderado textura média/argilosa cascalhenta	08°10'21"S 25°54'35"W	Rio das Almas
17	Neossolo Regolítico distrófico léptico A moderado textura média (leve) cascalhenta	08°13'54"S 35°55'15"W	Caruaru
18	Argissolo Amarelo distrófico abrúptico plástico A moderado textura média/muito argilosa	07°52'47"S 31°55'18"W	Vertentes
19	Planossolo Nátrico sálico típico A fraco textura média (leve)/média	07°58'22"S 36°11'02"W	Jataúba
20	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico textura argilosa	08°14'19"S 36°10'28"W	Caruaru
21	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrúptico espessarênico textura arenosa/argilosa cascalhenta	08°42'45"S 36°25'00"W	Jupi
22	Argissolo Amarelo distrófico abrúptico húmico textura média/muito argilosa	09°03'00"S 36°29'00"W	Garanhuns
22A	Neossolo Litólico eutrófico típico A fraco textura média substrato gnaisse	08°04'19"S 36°03'22"W	Caruaru
Sertão			
23	Argissolo Amarelo eutrófico abrúptico plástico A moderado textura média (leve)/argilosa	09°03'46"S 40°18'46"W	Petrolina
24	Planossolo Nátrico sálico típico A fraco textura média (leve)/argilosa	09°02'30"S 40°15'07"W	Petrolina
25	Neossolo Quartzarenico órtico típico A fraco	09°21'13"S 40°28'37"W	Petrolina
26	Neossolo Flúvico sódico sálico A moderado textura argilosa	08°27'26"S 36°12'49"W	Ibirimirim
27	Neossolo Flúvico sódico salino A moderado textura média/arenosa	08°27'26"S 36°12'49"W	Ibirimirim
28	Neossolo Quartzarenico órtico típico A fraco	08°27'26"S 36°12'49"W	Ibirimirim
29	Luvissolo Crômico órtico típico A moderado textura média cascalhenta/argilosa	08°30'10"S 39°19'39"W	Cabrobó
30	Latossolo Amarelo distrófico argissólico A moderado textura média	09°02'30"S 40°15'07"W	Trindade
31	Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico A moderado textura argilosa	08°19'35"S 40°16'36"W	Sta Cruz da Baixa Verde
32	Vertissolo Háplico órtico chernossólico textura argilosa	07°37'44"S 40°03'14"W	Bodocó
33	Argissolo Amarelo eutrófico plástico A fraco textura média (leve)/argilosa	08°19'35"S 40°16'36"W	Sta Cruz da Venerada
34	Neossolo Litólico eutrófico típico A moderado textura média substrato xisto	08°00'95"S 38°53'39"W	Verdejante

Quadro 2. Vegetação primária, uso atual, textura e material de origem dos solos

Perfil	Vegetação primária	Uso atual	Prof.	Areia ^(a)	Silte ^(a)	Argila ^(a)	Material de origem					
Zona da Mata												
cm ————— g kg ⁻¹ ————												
1	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-40	452	190	359	Gnaisse (Complexo gnássicos-migmatitos indiscriminados)					
2	Floresta tropical subperenifólia	Cultura do coqueiro	40-70	455	140	405	sedimentos arenosos e areno-argilosos (Grupo Barreiras)					
3	Cerrado	Pomar de sapotizeiro	14-36	811	37	152	sedimentos arenosos (Grupo Barreiras)					
4	Floresta tropical subperenifólia	Floresta tropical subperenifólia	0-13	395	280	325	gnaisse e migmatitos (Complexo Belém do São Francisco)					
5	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	13-24	384	273	342	gnaisse, quartzo e feldspato					
6	Floresta tropical subperenifólia	Reserva	0-30	498	214	288	gnaisse (Complexo gnássicos-migmatitos indiscriminados)					
7	Floresta tropical subperenifólia	Florestal	30-57	488	174	338	sedimentos argilo-arenoso (similar ao Grupo Barreiras)					
8	Floresta tropical subcaducifólia	Gramíneas, araçá, sapé	10-30	120	213	667	andesina basalto com algum traquito (Formação Ipojuca)					
9	Floresta tropical subperenifólia	Cana-de-açúcar	14-30	76	123	800	gnaisse (Complexo gnássicos-migmatitos indiscriminados)					
10	Floresta tropical subperenifólia	Mandioca	17-35	381	338	282	sedimentos arenosos e argilo-arenosos (G. Barreiras)					
11	Campo de várzea	Cana-de-açúcar	28-50	345	296	359	depósitos orgânicos do Holoceno					
12	Floresta perenifólia de várzea	Cana-de-açúcar	0-20	222	373	405	sedimentos argilosos, argilo-arenosos e arenosos					
13	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	20-42	61	14	226	713	20-58	800	70	90	biotita-gnaisse
14	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	14-45	770	90	100	biotita-gnaisse e cobertura de material arenoso					
15	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas	11-45	640	190	170	diorito e material transportado na superfície					
16	Floresta tropical caducifólia	Mandioca e frutíferas	16-35	635	133	233	biotita-gnaisse leucocrático (provavelmente Complexo Surubim)					
17	Caatinga hipoxerófila	Caatinga hipoxerófila	15-30	549	107	344	biotita-gnaisse leucocrático					
18	Caatinga hipoxerófila	Milho e feijão	9-26	700	170	130	biotita-muscovita-quartzito, com veios de quartzo (provavelmente Complexo Surubim)					
19	Caatinga hiperxerófila	Pastagem extensiva na caatinga	9-26	670	170	160	biotita-gnaisse com veios de quartzo					
20	Floresta tropical subperenifólia	Reserva florestal	14-45	850	40	110	titanita-anfibólio-biotita-granodiorito c/ plagioclásio					
21	Floresta tropical caducifólia	Fava e milho	12-38	530	40	470	12-75	860	60	80	silimanita-biotita-muscovita-gnaisse	
22	Floresta tropical subperenifólia	Mata com corte seletivo	15-37	800	60	140	sedimentos argilosos					
22A	Caatinga hipoxerófila	Caprinocultura na Caatinga	0-6	660	50	360	0-12	590	214	134	granito	
Sertão												
23	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila (Reserva)	0-6	781	115	104	sedimentos arenosos e argilo arenosos					
24	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	6-18	781	113	106	sedimentos arenosos e argilosos (Complexo Gnássico-Migmatítico)					
25	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	15-30	748	157	95	sedimentos arenosos quartzosos (Complexo Gnássico-Migmatítico)					
26	Caatinga de Várzea	Veg. rasteira e Atriplex sp.	0-15	904	18	78	sedimentos arenosos e argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)					
27	Caatinga de várzea	Tomate e frutíferas	11-40	571	262	246	sedimentos aluviais arenosos e argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)					
28	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	25-38	914	20	66	25-45	924	139	20	56	arenito (Formação Tacaratu)
29	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	23-46	400	11	78	gnaisse, micaxistos e filitos e material pedimentar no horizonte superficial (Possivelmente Complexo Cabrobó)					
30	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-20	782	63	156	sedimentos arenosos					
31	Floresta subcaducifólia	Gramíneas	15-45	707	73	220	20-45	590	172	239	sienito	
32	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	25-65	467	127	625	folhelho com intercalações de calcários, margas, siltitos e gipsita. Material transp. na superfície (Formação Santana)					
33	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	8-24	418	47	116	8-23	837	782	58	159	sedimentos arenosos
34	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	8-23	467	354	221	8-23	425	287	246	biotita xisto (Grupo Cahoeirinha)	

comparação de métodos que não utilizam HF (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores dos lixiviados (leachable concentrations) (NIST, 2002).

Quando comparados com os valores lixiviados (Quadro 3), as taxas de recuperação foram satisfatórias em ambos os solos certificados. A recuperação obtida do Ba no Montana Soil (SRM 2711), apesar de ser de 27 % do valor certificado, foi muito boa, levando-se em consideração os valores de recuperação no lixiviado, que é igual a 28 % do valor certificado. Esse resultado corrobora o observado por Chen et al. (1998), que obtiveram recuperação de 26 % de Ba com a utilização do 3051A. No mesmo trabalho, os autores obtiveram 84 % de recuperação com a digestão 3052 EPA, devido à aplicação de Hf e à consequente solubilização de silicatos, indicando a clara associação do Ba, nesses solos, principalmente à matriz silicatada não acessada pelo método 3051A. A porcentagem de recuperação dos valores de lixiviação (105 % e 96 % do Ba lixiviado nas amostras SEM 2709 e SEM 2711, respectivamente) indica a confiabilidade dos resultados obtidos nessa análise.

Teores de bário nos solos

Os teores de Ba foram variáveis nas três regiões fisiográficas do Estado, sendo as maiores médias observadas na Zona da Mata ($129,2 \text{ mg kg}^{-1}$), no Sertão (111,32) e no Agreste (52,83 mg kg^{-1}), nos horizontes superficiais, nos quais o Sertão apresentou a maior média, seguido pela Zona da Mata e pelo Agreste, com teores médios de 283,42; 131,59; e 44,79 mg kg^{-1} , respectivamente (Quadro 4). Kabata-Pendias & Pendias (2004) reportam teores médios de Ba em solos do mundo variando de 20-3.000 mg kg^{-1} . Marques et al. (2004), avaliando solos do Cerrado brasileiro formados sob diferentes materiais de origem, observaram valores médios de 33, 41 e 299 mg kg^{-1} em solos derivados de rocha sedimentar, basalto e gnaisse, respectivamente.

Pérez et al. (1997), analisando Ba em dois horizontes de 15 solos distribuídos nas cinco regiões do país, encontraram teores variando entre 0,09 e 201,4 mg kg^{-1} , com média de 47,65 mg kg^{-1} . Tais valores são bem inferiores aos encontrados nos solos deste estudo, em que se observou a média, em todos os solos, de 127,71 mg kg^{-1} . Verificou-se, entretanto, que o conjunto de solos analisados por Pérez continha

predominantemente Latossolos e Argissolos, condição que possibilitou uma tendência a valores mais baixos, pois a média de Ba observada apenas considerando os Latossolos e Argissolos analisados neste trabalho foi de 36,38 mg kg^{-1} .

Os teores elevados de Ba em alguns solos podem ser explicados pela presença do elemento como substituto do K na estrutura do feldspato (Who, 1990), mineral presente na composição das rochas constituintes de grande parte dos solos analisados. Por exemplo, o teor mais elevado de Ba, em superfície, foi verificado no Nitossolo (perfil 7), cujo material de origem é constituído por andesina, basalto e traquito, este último uma rocha vulcânica constituída essencialmente por feldspato (Quadro 4). O Vertissolo Cromado apresentou 343,25 mg kg^{-1} de Ba no horizonte superficial e 2.499,75 mg kg^{-1} no horizonte subsuperficial (Perfil 32; Quadro 4). O contraste entre os valores dos dois horizontes possivelmente tenha decorrido da influência de material transportado (alóctone) na formação do horizonte superficial, enquanto o horizonte subsuperficial reflete o material de origem, autóctone, composto por folhelhos com intercalação de calcários, margas, siltitos e gipsita (Ribeiro, 1999), conforme mostrado no quadro 2, indicando a provável presença de Ba na composição de carbonatos e sulfatos, forma predominante do Ba nos solos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Diferentemente do reportado na literatura (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), que indica baixos teores de Ba em solos orgânicos, foram determinados teores de Ba no Organossolo superiores à média observada neste estudo (Quadro 4). Esses valores foram de 363,15 e 326,30 mg kg^{-1} nos horizontes superficial e subsuperficial, respectivamente. O Organossolo estudado, diferentemente do que ocorre em clima temperado, está associado a posições mais baixas na paisagem, em áreas de várzea, cuja condição de anaerobiose gerada pela inundação constante limita o processo de decomposição dos resíduos orgânicos. Essas áreas também recebem contribuição de elementos lixiviados dos solos de cotas mais elevadas do entorno, ocorrendo progressivo acúmulo que corrobora o alto teor de Ba verificado também no Gleissolo (Perfil 12).

Valores orientadores de bário em solos

É importante observar que, em alguns casos, valores superiores ao de prevenção [150 mg kg^{-1}]

Quadro 3. Recuperação média de bário nos solos certificados utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação

Amostra NIST	Valor Determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação	Recuperação por lixiviado (NIST)	Recuperação com base no lixiviado
mg kg^{-1}					
SRM 2709	377,52	968 ± 40	39	41	105
SRM 2711	194,57	726 ± 38	27	28	96

Quadro 4. Teores médios de bário nos dois primeiros horizontes dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Superfície	Subsuperfície	
		mg kg ⁻¹	
	Zona da Mata		
1	31,95	34,10	
2	15,35	6,65	
3	5,38	4,43	
4	54,90	65,23	
5	188,28	219,53	
6	45,03	38,48	
7	446,03	428,13	
8	78,25	112,93	
9	33,15	40,03	
10	17,68	16,88	
11	363,15	326,30	
12	271,20	286,33	
Média	129,20	131,59	
			Agreste
13	16,63	15,13	
14	31,25	33,30	
15	49,50	49,65	
16	26,43	10,58	
17	24,08	24,15	
18	114,08	51,43	
19	105,05	132,73	
20	18,65	17,83	
21	15,33	15,10	
22	38,73	37,55	
22A	141,35	105,23	
Média	52,83	44,79	
			Sertão
23	18,53	12,30	
24	22,08	27,08	
25	3,05	5,40	
26	230,53	264,80	
27	103,63	102,08	
28	30,45	18,53	
29	89,48	92,78	
30	36,98	32,13	
31	401,98	235,78	
32	343,25	2499,75	
33	11,13	26,15	
34	44,76	84,23	
Média	111,32	283,42	
Mediana	38,73	38,48	
Média	99,07	156,36	
Desvio	121,64	414,98	

(Perfis 5, 12 e 26) e de investigação (Perfis 7, 11, 31 e 32) para cenário agrícola (300 mg kg⁻¹), adotados na normatativa do CONAMA (2009), foram obtidos. No entanto, legislações de outros países, baseadas em análise de risco, sugerem limites muito mais amplos para o valor de intervenção de Ba em seus solos. Como exemplo, o Canadá indica 750 mg kg⁻¹ para cenário agrícola e até mesmo no cenário residencial, para o qual essa legislação impõe limite mais rigoroso – o valor proposto é de 500 mg kg⁻¹ (Visser, 1994). A Holanda, por sua vez, possui um valor de intervenção de 650 mg kg⁻¹ para cenário multifuncional (CETESB, 2001). Portanto, ambas as legislações são mais

permissivas que a legislação brasileira, possuindo valores de intervenção bastante superiores ao desta. É importante observar que a diferença desses valores nem sempre é justificada apenas por critérios técnicos, havendo elementos políticos e sociais envolvidos na determinação de valores orientadores (Provoost et al., 2006).

Os valores de intervenção determinados pela CETESB (2001, 2005), nos quais foram baseados os valores da normatativa do CONAMA, foram estabelecidos mediante a utilização de análise de risco, que considera o perigo inerente às características químicas do elemento, associado à exposição, dependente do cenário, além de considerar a capacidade que os organismos possuem de absorver o elemento diariamente, sem que haja risco à saúde. Consequentemente, esses valores não representam condição específica para o Estado de São Paulo, mas utilizam na sua obtenção dados baseados em valores médios para características de solo, sendo importante a compreensão de que a utilização de valores orientadores de qualidade tem por princípio excluir, inicialmente, áreas com baixos teores de uma análise de risco posterior (Vázquez & Anta, 2009); análise essa elaborada e cara. Entretanto, mediante a existência de casos como o deste estudo, em que teores de Ba elevados são encontrados em áreas sem atividade antrópica, é necessária uma análise aprofundada da área, com avaliação da mobilidade e biodisponibilidade que auxiliem na verificação do risco potencial de utilização dessa área em atividades agrícolas. Os resultados demonstraram que há, evidentemente, a necessidade de uma legislação construída com base no conhecimento de casos considerados exceções, que atualmente são tratados como anomalias, mas que representam, na realidade, uma diferença pedológica legítima.

CONCLUSÕES

1. Os teores naturais de Ba determinados nos solos podem ser utilizados como base para definição dos Valores de Referência de Qualidade para Ba nos solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

2. Foram observados teores de Ba superiores aos Valores de Prevenção e de Investigação estabelecidos pelo CONAMA (2009), corroborando a necessidade de maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Pernambuco, à CAPES e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRPE, pela

concessão da bolsa de estudos à primeira autora durante seu doutoramento e pelo financiamento de parte deste trabalho; e ao CNPq, pela concessão da bolsa de Produtividade em Pesquisa ao segundo autor.

LITERATURA CITADA

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2010. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla>>. Acesso em 24 mar. de 2010.

BAIZE D. & STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci. Total Environ.*, 264:127-139, 2001.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Barium (1999). In: CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/258/>>. Acesso em 13 dez. 2009

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Decisão da Diretoria, n.195 de 2005 que dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, 2005.

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, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais)

CHEN, M.; MA, L.Q. & HARRIS, W. Background concentrations of trace metals in Florida surface soils: Comparison of four EPA digestion methods and baseline concentration of 15 metals. University of Florida, 1998. 71p. (Annual Progress Report)

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, nº 249, de 30 de dez. 2009. p.81-84. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legian01>>. Acesso em 13 Jan. de 2010.

COSCIONE, A.R. & BERTON, R.S. Barium extraction potencial by mustard, sunflower and castor bean. *Sci. Agric.*, 66:59-63, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 315p.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. Berlin, Springer-Verlag, 2007. 549p.

KUPERMAN, R.G.; CHECKAL, R.T.; SIMINI, M.; PHILLIPS, C.I.; SPEICHER, J.A. & BARCLIFT, D.J. Toxicity benchmarks for antimony, Ba and beryllium determined using reproduction endpoints for *Folsomia candida*, *Eisenia fetida* and *Enchytraeus crypticus*. *Environ. Toxic. Chem.*, 25:754-762, 2006.

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.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. Standard Reference Materials - SRM 2709, 2710 and 2711Addendum Issue Date: 18 Jan. 2002. Disponível em : <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived_certificates>. Acesso em 10 out. 2009.

OLIVEIRA, A.B. & NASCIMENTO, C.W.A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:99-110, 2006

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C. & VAITSMAN, D.S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. Rio de Janeiro, CNPS, 1997. 14p.

PROVOOST, J.; CORNELIS, C. & SWARTJES, F. Review articles: Comparison of soil clean-up standards for trace elements between countries: Why do they differ? *J. Soils Sedim.*, 6:173-181, 2006.

RIBEIRO, M.R.; JACOMINE, P.K.T. & LIMA, J.F.W.F. Caracterização e classificação de solos de referência do Estado de Pernambuco. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1999. 140p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 14 fev. 2010.

VÁZQUEZ, F.M. & ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. Xunta de Galicia, 2009. 229p.

VISSER, W.J.F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2.ed. The Hague, Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Barium. Geneva, 1990. 148p. (Environmental Health Criteria, 107)