

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 compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado". Portanto, a análise da diversidade dos solos de Pernambuco possibilita a extrapolação 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 n° 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	Goiana
3	Espodossolo Humilúvico órtico dúrico arênico A moderado	07°38'41"S 34°56'44"W	Goiana
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 distroférico 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 abruptico A moderado textura média/argilosa	07°37'30"S 34°57'30"W	Goiana
10	Argissolo Amarelo distrófico fragipânico A moderado textura média/argilosa	07°36'20"S 35°08'43"W	Aliança
11	Organossolo Háptico hêmico típico	08°27'37"S 35°04'48"W	Ipojuca
12	Gleissolo Háptico 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 Háptico eutrófico arênico solódico A moderado textura arenosa/argilosa	08°21'28"S 36°10'20"W	São Caetano
15	Planossolo Háptico 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 abruptico plíntico 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 abruptico espessarênico textura arenosa/argilosa cascalhenta	08°42'45"S 36°25'00"W	Jupi
22	Argissolo Amarelo distrófico abruptico húmico textura média/muito argilosa	09°03'00"S 36°29'00"W	Garanhuns
22A	Neossolo Litólico eutrófico típico A fraco textura média substrato gnaiss	08°04'19"S 36°03'22"W	Caruaru
Sertão			
23	Argissolo Amarelo eutrófico abruptico plíntico 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 Quartzarênico 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	Ibimirim
27	Neossolo Flúvico sódico salino A moderado textura média/arenosa	08°27'26"S 36°12'49"W	Ibimirim
28	Neossolo Quartzarênico órtico típico A fraco	08°27'26"S 36°12'49"W	Ibimirim
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 Háptico Tb eutrófico latossólico A moderado textura argilosa	08°19'35"S 40°16'36"W	Sta Cruz da Baixa Verde
32	Vertissolo Háptico órtico chernossólico textura argilosa	07°37'44"S 40°03'14"W	Bodocó
33	Argissolo Amarelo eutrófico plíntico 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 ⁽¹⁾ Silte ⁽¹⁾ Argila ⁽¹⁾			Material de origem
				cm	g kg ⁻¹		
Zona da Mata							
1	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-40 40-70	452 455	190 140	359 405	Gnaiss (Complexo gnáissicos-migmatitos indiscriminados)
2	Floresta tropical subperenifólia	Cultura do coqueiro	0-14 14-36	828 811	77 37	95 152	sedimentos arenosos e areno-argilosos (Grupo Barreiras)
3	Cerrado	Pomar de sapotizeiro	0-15 15-46	895 921	40 34	65 46	sedimentos arenosos (Grupo Barreiras)
4	Floresta tropical subperenifólia	Floresta tropical subperenifólia	0-13 13-24	395 384	280 273	325 342	gnaisses e migmatitos (Complexo Belém do São Francisco)
5	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-30 30-57	498 488	214 174	288 338	gnaisses, quartzo e feldspato
6	Floresta tropical subperenifólia	Reserva Florestal	0-10 10-30	498 488	74 44	428 468	sedimentos argilo-arenoso (similar ao Grupo Barreiras)
7	Floresta tropical subperenifólia	Gramíneas, araçá, sapê	0-14 14-30	120 76	213 123	667 800	andesina basalto com algum traquito (Formação Ipojuca)
8	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-17 17-35	381 345	338 296	282 359	gnaiss (Complexo gnáissicos-migmatitos indiscriminados)
9	Floresta tropical subperenifólia	Cana-de-açúcar	0-15 15-35	723 726	167 143	110 130	sedimentos argilo-arenosos (Grupo Barreiras)
10	Floresta tropical subperenifólia	Mandioca	0-28 28-50	792 795	73 57	135 149	sedimentos arenosos e argilo-arenosos (G. Barreiras)
11	Campo de várzea	Cana-de-açúcar	0-20 20-40	222 396	373 326	405 278	depósitos orgânicos do Holoceno
12	Floresta perenifólia de várzea	Cana-de-açúcar	0-20 20-42	61 14	226 128	713 858	sedimentos argilosos, argilo-arenosos e arenosos
Agreste							
13	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	0-20 20-58	840 800	70 90	90 110	biotita-gnaiss
14	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	0-15 15-48	820 770	80 90	100 140	biotita-gnaiss e cobertura de material arenoso
15	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas	0-11 11-45	640 530	190 140	170 330	diorito e material transportado na superfície
16	Floresta tropical caducifólia	Mandioca e frutíferas	0-16 16-35	635 549	133 107	233 344	biotita-gnaiss leucocrático (provavelmente Complexo Surubim)
17	Caatinga hipoxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-30	700 670	170 170	130 160	biotita-gnaiss leucocrático
18	Caatinga hipoxerófila	Milho e feijão	0-9 9-26	850 770	40 50	110 180	biotita-muscovita-quartzito, com veios de quartzo (provavelmente Complexo Surubim)
19	Caatinga hiperxerófila	Pastagem extensiva na caatinga	0-14 14-45	630 530	190 130	180 340	biotita-gnaiss com veios de quartzo
20	Floresta tropical subperenifólia	Reserva florestal	0-12 12-38	520 490	90 40	390 470	titanita-anfíbólio-biotita-granodiorito c/ plagioclásio
21	Floresta tropical caducifólia	Fava e milho	0-12 12-75	860 800	60 60	80 140	silimanita-biotita-muscovita-gnaiss
22	Floresta tropical subperenifólia	Mata com corte seletivo	0-15 15-37	660 590	60 50	280 360	sedimentos argilosos
22A	Caatinga hipoxerófila	Caprinocultura na Caatinga	0-6 6-12	652 688	214 176	134 136	granito
Sertão							
23	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila (Reserva)	0-6 6-18	781 781	115 113	104 106	sedimentos arenosos e argilo arenosos
24	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-30	748 725	157 162	95 113	sedimentos arenosos e argilosos (Complexo Gnáissico-Migmatítico)
25	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-28	904 911	18 11	78 78	sedimentos arenosos quartzosos (Complexo Gnáissico-Migmatítico)
26	Caatinga de Várzea	Veg. rasteira e <i>Atriplex</i> sp.	0-11 11-40	312 76	340 457	347 468	sedimentos aluviais argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)
27	Caatinga de várzea	Tomate e frutíferas	0-25 25-38	491 571	262 236	246 194	sedimentos aluviais arenosos e argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)
28	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-11 11-45	914 924	20 20	66 56	arenito (Formação Tacaratu)
29	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-23 23-46	590 400	172 139	239 461	gnaisses, micaxistos e filitos e material pedimentar no horizonte superficial (Possivelmente Complexo Cabrobó)
30	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-20 20-45	782 707	63 73	156 220	sedimentos areno-argilosos
31	Floresta subcaducifólia	Gramíneas	0-15 15-45	425 409	305 231	270 360	sienito
32	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-25 25-65	418 248	189 127	393 625	folhelho com intercalações de calcários, margas, siltitos e gipsita. Material transp. na superfície (Formação Santana)
33	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-8 8-24	837 782	47 58	116 159	sedimentos areno-argilosos
34	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-8 8-23	425 467	354 287	221 246	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 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 gnaíse, 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		Recuperação	Recuperação por lixiviado (NIST)	Recuperação com base no lixiviado
	Determinado	Certificado (NIST)			
	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	mg kg ⁻¹	
	Superfície	Subsuperfície
	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 normativa 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 normativa 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/legiano1>>. 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.; CURTI, 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 2711 Addendum 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 en 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)