



Teores naturais de bário em solos do Estado da Paraíba⁽¹⁾.

Agenor Bezerra de Almeida Júnior⁽²⁾; **Clístenes Williams Araújo do Nascimento**⁽³⁾;
Felipe Martins do Rêgo Barros⁽⁴⁾; **Caroline Miranda Biondi**⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq

⁽²⁾ Professor do Instituto Federal de Pernambuco, Barreiros-PE; agenor.almeida@barreiros.ifpe.edu.br; ⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁴⁾ Estudante de graduação em Engenharia Agrônoma da Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁵⁾ Professora Adjunta do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

RESUMO: A contaminação do solo por metais pesados é um tema recorrente e preocupante devido aos impactos nos ecossistemas e na saúde humana. O objetivo deste estudo foi determinar os teores naturais de Ba em solos do Estado da Paraíba e estudar os atributos que mais se correlacionam com a ocorrência desse metal nos solos. Nesse contexto, foram determinados os teores naturais de Ba em 94 amostras de solos. As amostras de solos foram coletadas em áreas de vegetação nativa, com mínima ou nenhuma intervenção antrópica, na profundidade de 0-0,2m. Os teores naturais de Ba produziram valores de referência de qualidade superiores aos publicados para outros estados do Brasil. Os VRQ obtidos a partir do percentil 90% para os solos da Paraíba foi 117,41 mg kg⁻¹. O alto VRQ encontrado indica a necessidade de uma legislação constituída com base no conhecimento local. Os teores de Ba, de modo geral, podem ser atribuídos aos atributos físicos e químicos do solo, com exceção do C.

Termos de indexação: metais pesados, contaminação e valores orientadores.

INTRODUÇÃO

O bário (Ba) é um metal alcalino-terroso (Rocha-Filho & Chagas, 1999) de ocorrência natural no solo, não existindo livre na natureza. Esse metal é constituinte de carbonatos, sulfatos e silicatos, ocorrendo em minerais como substituto isomórfico de elementos como Ca e K (Vázquez & Anta, 2009). A barita ou baritina (Ba₂SO₄) é a principal fonte de sais de Ba, podendo ser encontrada em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares (Véras, 2001).

Recentemente, atividades antrópicas, têm elevado substancialmente à concentração de Ba em solos e água (Suwa et al., 2008). A indústria automobilística constitui um dos principais campos de aplicação da barita, como carga, extensor e pigmentos. A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papéis, plásticos, borracha, tintas, vidro, cerâmica, asfalto, entre

outros. Apesar disso, o principal uso da barita no Brasil é na indústria petrolífera (Luz & Baltar, 2005).

O Ba não é considerado essencial aos seres vivos do ponto de biológico e são considerados muito tóxicos quando presentes no ambiente, mesmo em baixas concentrações, porque são acumulativos nos organismos dos homens e dos animais (Cunha & Machado, 2004). Este elemento está incluído entre as substâncias mais perigosas listadas pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2014).

O monitoramento de eventuais entradas desses metais pode assegurar a preservação das funções agrícola e ecológica do solo (Alloway, 1990). A determinação dos teores naturais é o primeiro passo para avaliação continuada dos impactos causados pelas atividades antrópicas, permitindo determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo (Biondi et al., 2011). Os valores médios da concentração natural de Ba no solo, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos (Fadigas et al., 2002; Biondi et al., 2011).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Ba em solos representativos do Estado da Paraíba e estudar os atributos que mais se correlacionam com a ocorrência desse metal nos solos, visando o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A área de estudo engloba todo o Estado da Paraíba (6°02'-8°19'S e 34°45'-38°45'W), ocupando 56.438 km² de área (Brasil, 1972). A partir de uma análise conjunta dos mapas de solos (escala 1:500.000) (Brasil, 1972) e de geologia (CPRM, 2002), foram selecionados 94 locais para amostragem, de modo que fossem representativos do Estado (**Figura 1**).

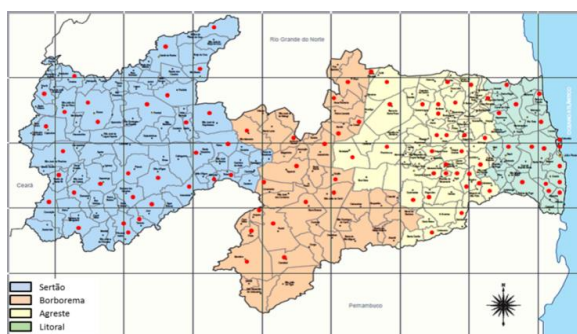


Figura 1. Distribuição dos pontos selecionados para coleta das amostras de solo nas diferentes mesorregiões do Estado da Paraíba.

Coleta e preparo das amostras

Para cada local de amostragem, foram retiradas 10 amostras simples que constituíram uma amostra composta, na profundidade de 0-0,2 m. As amostras de solos foram coletadas em áreas de vegetação nativa, com mínima ou nenhuma intervenção antrópica.

Caracterização física e química do solo

As análises físicas e químicas realizadas nas amostras foram: granulometria (Embrapa, 1997), pH em água (1:2,5), acidez potencial (H+Al), P, Cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}) e carbono orgânico (CO) de acordo com Embrapa (1999). A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions total (T) e efetiva (t), e saturação por Al (m). Todas as análises foram realizadas em triplicata (**Tabela 1**).

Tabela 1. Caracterização física e química das amostras de solo do Estado da Paraíba (n=94)

Variáveis	Média	Mediana	Mín.	Máx	DP
pH (H ₂ O)	5,7	5,8	3,9	7,2	0,72
H+ Al (cmol _c dm ⁻³)	3,67	3,04	0,21	15,88	2,54
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,27	0,10	0,05	2,80	0,42
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,14	0,08	0,02	1,69	0,21
K (cmol _c dm ⁻³)	0,36	0,33	0,02	1,02	0,21
Ca (cmol _c dm ⁻³)	4,6	3,7	0,2	25,8	4,4
Mg (cmol _c dm ⁻³)	2,9	2,2	0,1	21,8	3,00
SB (cmol _c dm ⁻³)	8,1	6,4	0,6	48,5	7,3
t (cmol _c dm ⁻³)	8,3	6,6	1,7	48,6	7,2
T (cmol _c dm ⁻³)	11,7	9,8	3,7	51,5	7,08
V (%)	63,9	71,0	8,3	98,0	22,7
m (%)	7,8	1,5	0,2	69,9	14,6
CO (g kg ⁻¹)	11,9	9,8	2,3	39,6	6,6
Areia (g kg ⁻¹)	685	727	152	932	168
Silte (g kg ⁻¹)	125	96	19	485	102
Argila (g kg ⁻¹)	190	162	40	465	98

DP= Desvio padrão

Determinação dos teores naturais de bário

Para extração dos teores de Ba nas amostras de solo adotou-se o método de digestão 3051A (USEPA, 1998). Para esse procedimento, alíquotas

da TFSA foram maceradas em almofariz de ágata, homogeneizadas e passadas em peneira de 0,3 mm de malha (ABNT 50). A digestão foi realizada em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4'30".

A determinação do Ba foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Optima 7000. O controle de qualidade da metodologia utilizada para análise dos metais nas amostras de solo foi realizado através de valores certificados dos metais - SRM 2711 *Montana soil* (Moderately elevated trace elements concentrations), certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2002).

Análise estatística

Os resultados foram avaliados através de métodos estatísticos univariados. O VRQ foi estabelecido com base no percentil 75 e 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias, mediante a construção gráfica *boxplot*, conforme recomenda o CONAMA (2009). Procedimentos univariados (média, mediana, valores mínimos e máximos e desvio padrão) foram utilizados para a caracterização física e química das amostras. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa *Statistica* versão 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de recuperação da amostra de referência certificada (SRM2711 *Montana Soil*) com base no lixiviado foi 88 %, assegurando assim, a qualidade e confiabilidade dos resultados.

Os teores de Ba variaram entre 0-336,25 mg kg⁻¹, com média de 60,85 mg kg⁻¹ (**Tabela 2**). Os teores médios foram superiores à média determinada por Preston et al. (2014) e inferiores aos obtidos por Biondi et al. (2011) e por Fabricio Neta (2012). Kabata-Pendias (2011) reportam teores médios de Ba em solos do mundo variando de 10-1500 mg kg⁻¹, sendo estes valores bastante semelhantes aos reportados para o próprio material de origem.

Os teores de Ba variaram nas diferentes regiões fisiográficas do Estado, sendo as menores médias observadas no Litoral (16,96 mg kg⁻¹) em solos derivados de rocha sedimentar. Marques et al. (2004), avaliando solos do cerrado brasileiro sob diferentes materiais de origem, também constataram menores teores de Ba (33±38 mg kg⁻¹) para solos derivados de rocha sedimentares. Em



contrapartida, as demais regiões fisiográficas apresentaram valores similares, com valores de 71,48; 69,58 e 68,43 para o Agreste, Borborema e Sertão, respectivamente (**Tabela 2**). Estas semelhanças são justificadas possivelmente pela semelhança do material de origem, constituído essencialmente por gnaisse em associação com micaxisto e granitos. Biondi et al. (2011) também constataram diferenças nos teores de Ba nas diferentes regiões fisiográficas, obtendo valores mais expressivos na Zona da Mata (129,2 mg kg⁻¹).

Tabela 2. Teores naturais de Ba (mg kg⁻¹) nas diferentes mesorregiões do Estado da Paraíba

Mesorregiões	Ba (mg kg ⁻¹)
Litoral (n=16)	16,94
Agreste (n=30)	71,48
Borborema(n=17)	69,58
Sertão (n=31)	68,43
Média	60,85
Mediana	46,34
Mínimo	0,00
Máximo	336,25
Desvio Padrão	60,78

Os teores de Ba apresentou correlações significativas ($p < 0,01$) e positivas com pH ($r = 0,56^{**}$), K ($r = 0,52^{**}$), Ca ($r = 0,65^{**}$), Mg ($r = 0,63^{**}$), t ($r = 0,66^{**}$), T ($r = 0,58^{**}$), silte ($r = 0,67^{**}$) e argila ($r = 0,34^{**}$). Em contrapartida, correlacionou-se negativamente com o Al ($r = -0,37^{**}$) e areia ($-0,61^{**}$). Salienta-se que não houve correlação do Ba com os teores de C.

O VRQ obtido para os solos da Paraíba foi superior ao valor reportado para os solos de São Paulo (CETESB, 2001). O VRQ deste elemento, também foi superior ao obtido por Preston et al. (2014) para os solos do Rio grande do Norte (58,91 mg kg⁻¹), indicando a riqueza deste elemento em solos paraibanos. Em contrapartida, foi inferior ao obtido por Fabricio Neta (2012). A autora, estudando os VRQ para Fernando de Noronha, verificou que o VRQ para o Ba (834,88 mg kg⁻¹) para os solos de origem vulcânica do arquipélago superou o VI para o cenário industrial (750 mg kg⁻¹) sugerido pelo CONAMA. Isto demonstra não apenas a existência de diferenças geomorfológicas, pedológicas e geológicas, mas também uma necessidade de reavaliação da Resolução do CONAMA quanto aos valores de VP e VI para bário. Portanto, há a necessidade de uma legislação construída com base no conhecimento de casos considerados exceções, que atualmente são tratados como

anomalias, mas que representa na realidade uma diferença pedológica legítima. Além disso, Biondi et al. (2011b) indicam que, onde teores de Ba elevados são encontrados em áreas sem atividade antrópica, faz-se necessária uma análise aprofundada da área, com avaliação da mobilidade e biodisponibilidade, que auxilie na verificação do risco potencial da utilização desta área.

A legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 420/2009, preconiza que os VRQs podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou 90 do universo amostral, retirada as anomalias. No entanto, no estabelecimento do VRQ da Paraíba, a Agência Estadual de Meio Ambiente optou pela utilização dos dados referentes ao percentil 90, o qual foi 33% superior ao obtidos pelo percentil 75 (**Tabela 3**).

Tabela 3. Teores naturais e valores de referência de qualidade (VRQ) para Ba em solos do estado da Paraíba e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) regulamentados pelo CONAMA (2009)

	Ba (mg kg ⁻¹)
Média	60,85
Mediana	46,34
Máximo	336,25
DP	60,78
n(1)	4
P (75)	87,96
P(90)	117,41
VP	150
VI	300

<LD= Valores abaixo do limite de detecção; DP= Desvio padrão; n(1) = número de dados anômalos retiradas a partir do boxplot; P(75)= VRQ estabelecido a partir do percentil 75 estabelecido pelo CONAMA (2009); P(90)= VRQ estabelecido a partir do percentil 90.

CONCLUSÕES

Os teores naturais de Ba produziram valores de referência de qualidade superiores aos publicados para outros estados do Brasil. No geral, o alto VRQ encontrado indica a necessidade de uma legislação constituída com base no conhecimento local e que considere as diferenças pedagógicas legítimas dentro do país.

Teores naturais de Ba, de modo geral, podem ser atribuídos às alterações nos atributos físicos e químicos do solo, com exceção do C.

Os VRQ obtido a partir do percentil 90% para os solos da Paraíba foi 117,41 mg kg⁻¹.



AGRADECIMENTOS

A todos os proprietários e secretárias de meio ambiente do Estado da Paraíba. Agradeço também aos amigos Márcio e William pela ajuda na coleta das amostras. Ao IFPE- Campus Barreiros pelo apoio.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2014. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/ATSDR_2013_SPL_Detailed_Data_Table.pdf> Acesso em 13 de jul.2014.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 1990, 39p.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C. W. A. & FABRICIO NETA, A.B. Teores naturais de bário em Solos de Referência do Estado de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35:1819-1826, 2011.

BRASIL. Mistério da Agricultura. Mapa Exploratório - Reconhecimento de solos do Estado da Paraíba, Rio de Janeiro, Sudene, 1972. (Esc. 1:500.000).

CPRM- Serviço Geológico do Brasil. Geologia e recursos minerais do Estado da Paraíba. Recife, 2002, 234p.

CUNHA, F.G.; MACHADO, G. J. Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica "PGAGEM". CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2004 37p. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf>. Acesso em 24 jun. 2012.

EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370p, 1999.

FABRICIO NETA, A. de B. Teores naturais de metais pesados em solos da ilha de Fernando de Noronha. 2012. 49f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

FADIGAS, F.S et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. Bragantia, 61:151-159, 2002.

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.
PRESTON, W et al.. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. R. Bras. Ci. Solo, 38: 2041-2051, 2014.

ROCHA-FILHO, R.C.; CHAGAS, A.P. Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios. Química Nova, v.22, p.769-773, 1999.

SUWA, R et al.H. Barium toxicity effects in soybean plants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 55: 397-403, 2008.

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

VÉRAS, A, M. Barita. Balanço mineral Brasileiro, 2001, 20p. Disponível em http://www.dnpm.gov.br/assets/geleriadocumento/balanco_mineral2001/barita.pdf acessado em 10 set.de 2013.