



**Pró-Reitoria de Pós Graduação e Pesquisa
Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável**

SÉRGIO MAURO MEDEIROS DE AZEVEDO

TRANSPORTE E ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM LATOSSOLOS

Goiânia

2007

Sérgio Mauro Medeiros de Azevedo

Transporte e Adsorção de Arsênio em Latossolos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ecologia e Produção Sustentável da Universidade Católica de Goiás como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ecologia e Produção Sustentável.

Orientadora: Prof^a. Dra. Cleonice Rocha

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Selma Simões de Castro

Goiânia

2007

SÉRGIO MAURO MEDEIROS DE AZEVEDO

APROVADO EM: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

**Prof^ª. Dra. Cleonice Rocha – NPQ/UCG
(Orientador)**

**Prof. Dr. Francisco Leonardo Tejerina Garro - CBA/UCG
(Membro)**

**Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos – IESA/UFG
(Membro)**

OFEREÇO

Ao meu pai e grande amigo, pelo seu exemplo de vida, presença constante em minhas lembranças,

À minha mãe pelo seu grande amor, incentivo e carinho,

Aos meus queridos filhos, Tatiana, Roberto e Hugo,

DEDICO

À minha amada Cleide, companheira de todas as horas.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Cleonice Rocha, minha grande orientadora, pelo profissionalismo, votos de confiança, paciência e ensinamentos nos momentos mais necessários;

À Prof^a Dr^a Selma Simões de Castro do IESA-UFG pela co-orientação e grande contribuição de conhecimentos;

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques da Universidade Federal de Lavras pelas amostras de solo;

Ao Prof. Dr. Francisco Leonardo Tejerina Garro - CBA/UCG pelo seu apoio e ensinamentos durante todo o mestrado;

Ao Prof. José Paulo Pietrafesa pelos ensinamentos, exemplo e amizade;

À equipe do Laboratório de Química da UCG pela atenção durante os trabalhos;

Às alunas da IC Ana Paula de Araújo Rodrigues e Kellen Luiza de Castro Stival pelo apoio na realização dos ensaios;

À Coordenação de pesquisa-PROPE (UCG) pelo auxílio financeiro da pesquisa;

Ao Prof. Luíz Fabrício Zara da UCB de pelas análises de arsênio por ICP-EAS

Aos colegas do curso de Mestrado;

Ao meu irmão Cláudio pelo apoio e parceria

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
2.1. COLETA DO SOLO.....	20
2.2. PREPARO DO SOLO.....	25
2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	26
2.3.1. Determinação do pH em água e em solução de KCl 1 molL ⁻¹	26
2.3.2. Determinação de Cálcio + Magnésio Trocáveis.....	26
2.3.3. Determinação de Cálcio	27
2.3.4. Determinação do Magnésio Trocável.....	27
2.3.5. Determinação do Alumínio Trocável.....	27
2.3.6. Determinação do fósforo disponível.....	27
2.3.7. Determinação da Acidez Potencial (Hidrogênio + Alumínio).....	28
2.3.8. Determinação da Matéria Orgânica.....	28
2.4. TRANSPORTE DE ARSÊNIO.....	29
2.4.1. Preparo de Colunas de Solos.....	29
2.4.1.1. Montagem das colunas.....	29
2.4.1.2. Equilíbrio do solo com solução de cloreto de cálcio.....	31
2.4.1.3. Percolação do arsênio nas colunas do solo.....	31
2.5. ANÁLISE DE ARSÊNIO TOTAL.....	32
2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
2.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
3.1. Análise Química dos Solos.....	34
3.2. Transporte de Arsênio nas Amostras.....	36
3.3. Isotermas de Adsorção de Arsênio.....	37
4. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de Localização da área de coleta das amostras de solo	23
Figura 2 – Esquema das colunas de solo.....	31
Figura 3 – Esquema do sistema de percolação do arsênio no solo.....	32
Figura 4 – Isotermas de dessorção do seguimento TOPO da amostra de G4A1...39	
Figura 5 – Isotermas de dessorção do seguimento MEIO da amostra de G4A1....39	
Figura 6 – Isotermas de dessorção do seguimento FIM da amostra de G4A1.....39	
Figura 7 – Isotermas de dessorção do seguimento TOPO da amostra de G4A2...40	
Figura 8 – Isotermas de dessorção do seguimento MEIO da amostra de G4A2....41	
Figura 9 – Isotermas de dessorção do seguimento FIM da amostra de G4A2.....41	

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Parâmetros químicos das amostras de solo.....	24
Tabela 2 – Parâmetros físicos das amostras de solo.....	26
Tabela 3 – Resultados das análises químicas.....	35
Tabela 4 – Resultados comparativos das análises químicas dos solos.....	36
Tabela 5 – Resultados da extração com HNO ₃ PARA 1 g solo G4A1.....	37
Tabela 6 – Resultados da extração com HNO ₃ para 1 g de solo G4A2.....	37
Tabela 7 – Concentração de arsênio (mgL ⁻¹) dessorvido em diferentes proporções de solo/ solução de CaSO ₄ para amostras de solo G4A1.....	38
Tabela 8 – Concentração de arsênio (mgL ⁻¹) dessorvido em diferentes proporções de solo/ solução de CaSO ₄ para amostras de solo G4A2.....	38
Tabela 9 – Constantes de Freundlich para o arsênio nos diferentes segmentos das colunas contendo a amostra G4A1 e G4A2.....	41
Quadro 1 – Coordenadas de localização da área amostrada.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADM = mistura seca ao ar

CS = areia grosseira

DMA = dimetilarsínico

FI = índice de floculação

FS = areia fina

GPS = global position system

ICP-AES = espectrometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio

LOI = perda de ignição

MMA = monometilarsênico

MS = areia média

PVC = polivinilcloro

TFSA = terra fina seca ao ar

VCS = areia muito grosseira

VFS = areia muito fina

WDC = argila dispersa de água

Λ = comprimento da onda

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar o comportamento do arsênio (As) em solo típico de Cerrado (Latossolo) quanto à adsorção e transporte em diferentes horizontes. Nos experimentos foram utilizadas amostras coletadas em duas diferentes profundidades, de 0 a 0,20 m e de 0,80m a 1,00 m. As amostras foram preparadas, caracterizadas e submetidas à aplicação de solução de arsênio.

Para o experimento foram preparadas colunas de percolação confeccionadas com tubos de PVC com amostras a fim de simular um trecho do perfil do solo natural em laboratório e realizada a aplicação de uma solução de arsênio com concentração conhecida. O teor de arsênio em cada amostra foi quantificado através de análise por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES).

Foram construídos gráficos das concentrações adsorvidas em função das concentrações em equilíbrio e os resultados demonstraram que o solo analisado, em suas condições naturais de pH e da forma que foi utilizado neste trabalho apresenta alta capacidade de adsorção de arsênio por apresentar características favoráveis como altos teores de óxidos de alumínio, óxidos de ferro, goetita e hematita, granulometria fina e grande área superficial específica. Em termos ambientais, esta é uma característica positiva já que, ficando retido nas camadas do solo, o arsênio dificilmente será transportado até o lençol profundo e não se tornará fonte de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras chaves – Arsênio, latossolo, adsorção, percolação

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the behavior of arsenic (As) in typical Cerrado soil (Oxisol), such as adsorption and transport in different horizons. In experiments samples were used in two different depths, from 0 to 0.20 m, 0.80 m to 1.00 m. Samples were prepared, characterized and tested with the application of an arsenic solution.

For the experiment were used percolation columns made of PVC tubes with samples to simulate a natural soil profile section made in the laboratory and application of a known concentration of arsenic solution. The arsenic content in each sample was quantitated by spectrophotometric analysis of plasma atomic emission induced argon (ICP-AES).

Graphs of arsenic adsorbed depending on the equilibrium concentrations were prepared and the results showed that the oxisol analyzed in its natural pH conditions and so was used in this study has a high adsorption capacity for arsenic to possess desirable characteristics such as high levels of aluminum oxides, iron oxides, goetite and hematite fine particle size and large specific surface area. In environmental terms, this is a positive feature, therefore, to keep the layers of earth, is unlikely to be transported to the deep part to become a source of contamination of groundwater by arsenic.

Keyword - Arsenic, oxisoil, adsorption, desorption, percolation

1- INTRODUÇÃO

O solo se constitui na camada da superfície da terra que foi suficientemente intemperizada por processos físicos, químicos e biológicos e possui grande complexidade pela reunião de inúmeros elementos sólidos, tanto inorgânicos quanto orgânicos arranjados em um padrão geométrico complexo quase indefinível. Parte dos componentes sólidos são compostos por partículas cristalinas e outros por substâncias amorfas. É considerado o substrato básico de sustentação das formas de vida terrestres, servindo como meio de crescimento dos vegetais e de desenvolvimento da atividade microbiana. Além disso, fornece materiais básicos para construções, abriga edificações, barragens, estradas e demais infra-estruturas para atendimento às necessidades do homem. Recebe ainda quantidades variadas de elementos e resíduos sólidos e líquidos decorrentes de seus processos biogeoquímicos naturais e de atividades humanas que podem se acumular ao longo de seu perfil ou drenar para os corpos hídricos, provocando a poluição ambiental. A presença ou o lançamento de poluentes no solo se caracteriza como contaminação ambiental de extensões variadas, dependendo da toxicidade, concentração e comportamento específico de cada elemento, podendo alterar as características naturais do solo e das águas superficiais e sub-superficiais através da lixiviação e percolação, e ainda provocar intoxicações da biota terrestre, aquática e danos à saúde humana (ALVARENGA et al., 1997).

O Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro em extensão territorial, sendo inferior apenas à Amazônia, e está localizado basicamente no Planalto Central do Brasil. Trata-se de um complexo vegetacional que abrange mais de 2 milhões de km², representando cerca de 23% do território brasileiro

(AB´SABER,1983; LOPES,1984; SANO et al.,2002). É constituído por áreas extensas de solos profundos, muito porosos, friáveis e muito permeáveis. São solos com excelentes condições físicas e embora apresentem graves limitações quanto à fertilidade natural, podendo se tornar altamente produtivos quando utilizados sob sistemas tecnificados de manejo que incluam a correção da acidez, aumento da fertilidade, incremento da matéria orgânica e o controle de processos erosivos (SANTOS, H. G.,1999).

Durante muitos anos os solos de Cerrado foram considerados impróprios para a agricultura produtiva. Com o advento de novas tecnologias integrantes da tríade da modernidade: química (fertilizantes químicos, pesticidas, promotores de crescimento) mecânica (máquinas e implementos) e genética (melhoramento de sementes e mudas) o Cerrado se tornou a nova fronteira agrícola do país, com a abertura de extensos campos de produção de soja, milho, algodão e cana de açúcar. O pacote tecnológico que integrou a revolução verde ocorrida no final da década de 1960, início de 1970, permitiu a expansão do uso da tecnologia no campo, beneficiando a produção e exportação de produtos comerciais produzidos, contudo, fomentando os problemas ecológicos e sociais. Tem como seu precursor Norman Ernest Borlaug (ganhador do prêmio Nobel da Paz em 1970), que iniciou a implantação na agricultura dessa nova técnica de produção, sendo conhecido como o “pai da *Revolução Verde*” (HENRIQUES, 2009).

Na composição química dos solos de Cerrado, vários minerais, metais e não metais estão presentes em diferentes níveis de concentração tanto na estrutura quanto nos sedimentos. Muitos desses elementos são essenciais à manutenção dos ciclos biológicos ou são tóxicos, sendo sua disponibilidade, toxicidade e mobilidade variadas. Os elementos químicos podem ser introduzidos de forma natural ou através de atividades humanas e exercer influência sobre a sustentabilidade de atividades agrícolas, industriais, mineração, recreação, turismo, bem como a qualidade de vida de comunidades. Portanto, o uso sustentável das atividades antrópicas no Cerrado passam por avaliações da capacidade desse solo em assimilar os impactos decorrentes das ações humanas como a agricultura altamente

tecnificada que utiliza, em larga escala, produtos químicos na forma de fertilizantes e agrotóxicos; comportamento diante de passivos ambientais herdados de atividades industriais e minerações e contaminação por elementos químicos variados. Dentre os vários elementos químicos passíveis de provocar a contaminação ambiental o arsênio se destaca pela sua alta toxicidade e por exigir o uso de técnicas avançadas de análise que podem ser adaptadas para o estudo de vários outros elementos químicos passíveis de poluir o meio ambiente (HOWARD et al.,1993).

A introdução do arsênio no meio ambiente pode ocorrer por fontes naturais através de rochas e minerais que o contém, formando solos e sedimentos à partir destas rochas ou pelo lançamento de produtos e rejeitos que possuem esse elemento (BORBA et al., 2004). O arsênio forma mais de 200 minerais como principal constituinte (óxidos, arsenetos, sulfetos, arsenatos), que se concentram principalmente em áreas mineralizadas; a arsenopirita é o mineral de As mais comum das mineralizações (SMEDLEY et al.,2002). Arsênio é um elemento encontrado naturalmente no solo em concentrações que variam entre 0,1 a 40mg/Kg (BOWEN., 1979) e quando em concentrações mais elevadas é considerado tóxico.

As fontes antrópicas de introdução do As no solo e sedimentos são indústrias de preservação de madeira, rejeitos de mineração, efluentes de indústrias químicas que fabricam inseticidas à base de arsênio, utilização de produtos à base de arsênio na agricultura (BURGUERA et al.,1993)., atividades industriais de refino de metais não ferrosos e da queima de carvão , rico em As^{3+} (PATACA et al.,2004). Outras fontes ocorrem pela exploração, refino e fusão de minérios de ouro, cobre, chumbo, zinco e carvão (SMITH et al., 1998; BAIRD, 2002), fabricação, preparação e emprego de tintas e lacas, preparação e conservação de peles e plumas, aplicações industriais como a manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros (HOWARD et al., 1993; STUMMEYER et al.,1996). A utilização de águas contaminadas com arsênio na irrigação de culturas para a produção de alimentos para consumo humano e de animais é outra fonte importante de introdução do arsênio na cadeia alimentar (ROYCHOWDHURY et al., 2002).

Uma das grandes preocupações em relação à presença de arsênio no meio ambiente se refere à possibilidade de lixiviação e arraste provocando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas utilizadas para consumo humano. A poluição das águas com arsênio provoca o hidroarsenicismo, patologia que atinge milhões de pessoas no mundo (GONTIJO et al., 2005).

O arsênio é considerado como mediana a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para mamíferos (McBRIDE., 1989). A exposição humana a arsênio pode resultar em desenvolvimento de câncer de pele, de pulmão, de fígado, de bexiga, de rins e de cólon (BASU et al., 2001). Arsênio é considerado carcinogênico mesmo em baixo nível de exposição, sendo associado ao aumento do risco de câncer de pele, fígado, próstata, rins, pulmão e bexiga (CHEN et al., 1988; CHEN e WANG., 1990; CHEN et al., 1992). Uma longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio pode conduzir a várias doenças tais como: conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros. O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Arsênio em águas naturais pode ocorrer como As(III) (arsenito), As(V) (arseniato), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). Águas subterrâneas podem apresentar o arsênio como arsenito e arseniato. Em águas de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, as formas de arsenito e arseniato ocorrem junto com MMA e DMA (ANDERSON et al., 1986).

Os altos níveis de toxicidade de arsênio são muito bem conhecidos pois compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto.

O aspecto bioquímico mais observado em relação à presença do arsênio no meio ambiente é a metilação, pois o arsênio inorgânico pode ser convertido a formas metiladas no meio ambiente. Estas são liberadas em meio aquoso e tornam-se disponíveis para aumentar os níveis de arsênio na cadeia alimentar (QUNÁIA et al., 1997). Um dos principais meios de entrada do arsênio e metais pesados no meio ambiente é por meio da atividade de mineração,

cujas áreas utilizadas para o armazenamento dos rejeitos e as pilhas de material estéril são potenciais focos de contaminação, principalmente quando as jazidas são ricas em minerais sulfetados. A mineração é uma atividade que geralmente possui uma área diretamente afetada relativamente pequena se comparada com as atividades agrícolas, no entanto possui uma capacidade de exercer impactos negativos em extensas áreas se ocorrer o lançamento de elementos químicos como o arsênio e metais pesados solubilizados em coleções de água superficiais (SALOMONS., 1995). Elevados teores de metais contaminantes podem ser encontrados na cadeia trófica e no homem em arredores de áreas de mineração, pela entrada desses elementos em solos agrícolas, cursos d'água e nos alimentos produzidos nestas áreas, podendo colocar em risco toda população localizada no entorno dos empreendimentos minerários (PRIETO., 1998; JUNG., 2001).

A atividade mineradora em áreas que contêm minerais sulfetados, como pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs), pode expor à atmosfera os sulfetos confinados que, ao entrarem em contato com a água e ar, sofrem oxidação catalisada por bactérias, principalmente espécies do gênero *Thiobacillus* (*T. ferrooxidans*, *T. thioparus* e *T. thiooxidans*) (BLOWES et al., 1998). Os produtos da oxidação dos sulfetos, além de serem altamente solúveis, apresentam reação fortemente ácida, de modo que são facilmente dissolvidos na fase líquida, acidificando as águas de drenagem (MELLO e ABRAHÃO., 1998). Em razão dos baixos valores de pH (que podem chegar a 2,0 ou menos), elementos tóxicos, incluindo Al, Mn, Cu, As, Zn, Pb, Hg e Cd, se presentes no meio, são solubilizados e mobilizados nas águas de drenagem, podendo ser absorvidos em níveis tóxicos pelas plantas e incorporados na cadeia trófica (MELLO e BRAHÃO., 1998; SHU et al., 2001).

No Brasil, as principais fontes de contaminação por arsênio estão relacionadas com regiões de depósitos naturais de minérios, sua exploração e refino. As principais áreas com depósitos auríferos sulfetados são, a região do Quadrilátero Ferrífero (MG), Fazenda Brasileiro (Teofolândia – MG), Mina III (Crixás – GO) e Vale da Ribeira (SP) (PATACA et al., 2005). As minerações de ouro e ferro tem contribuído para a dispersão de arsênio e sua entrada na cadeia alimentar. Um exemplo disso é sua concentração de $300\mu\text{gL}^{-1}$ em águas

superficiais de 20 a 4.000mgkg⁻¹ em sedimentos, e de até 800mgkg⁻¹ em solos, no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, registrados por Matschullat (2000). De acordo com a portaria nº 1496/2000 do Ministério da Saúde, o teor máximo permitido para o arsênio na água é de 10µgL⁻¹.

Vários estudos comprovam que as concentrações de arsênio nas soluções de solo são influenciadas pelos processos de adsorção-dessorção que envolvem vários componentes do solo. Os componentes-chaves incluem a camada de solos rica em minerais silicatados e em hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (GOLDBERG e GLAUBIG., 1988; XU et al., 1991; PIERCE e MOORE., 1982). A alta densidade de carga superficial positiva desses materiais sob condições de baixo pH faz deles efetivos sorventes de As⁵⁺ (GUSTAFSSON e JACKS., 1995; LINDBERG et al., 1997).

Tanto As⁵⁺ e As³⁺ são adsorvidos sobre óxidos, porém suas afinidades por essas superfícies dependem do pH. A adsorção ótima de As⁵⁺ ocorre em meio ácido, enquanto para o As³⁺ o meio neutro ou alcalino facilita sua adsorção (PIERCE E MOORE., 1982; PANTAR-KALLIO e MANNINEM., 1997).

A quantidade de arsênio adsorvido por superfícies coloidais depende do número de sítios avaliáveis. A presença de íons ligantes como fosfato diminui a adsorção de arsênio, enquanto outros como cloreto, nitrato e sulfato não exercem significativo efeito sobre a adsorção de As⁵⁺ (LIVERSEY e HUANG., 1981). O comportamento de arsênio(V) e fósforo é semelhante, ambos complexam com ferro, alumínio e em condições específicas com manganês (SCHULZE.,1989; SCHWERTMANN e TAYLOR., 1989; LUND e FABIAN., 1991).

Estudos com diferentes tipos de solos presentes no estado da Flórida (USA) realizados por CHEN et al.,(2002) mostraram que as concentrações de arsênio dependem das características do solo tais como: tipo de argila, pH, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico, alumínio, ferro e fósforo totais. Eles observaram que a concentração de arsênio nos solos diminui na seguinte ordem Histosols>Inceptisols, Mollisols> Ultisols>Entisols, Alfisols >Spodosols.

SMITH et al., (2002), estudaram o efeito de PO_4^{3-} , Na^+ e Ca^{2+} sobre a adsorção de As^{5+} e As^{3+} por Oxisols, Vertisols e dois Alfisols presentes na Austrália. Eles verificaram que a presença de fósforo diminui a adsorção de arsênio(V) por solos contendo baixa quantidade de óxido de ferro ($<100 \text{ mmol Kg}^{-1}$) e exercem pouco efeito se o solo contém alto teor de ferro ($>800 \text{ mmol Kg}^{-1}$). Um semelhante efeito sobre a adsorção de arsênio(III) foi observada, verificando-se que os Alfisols possuem baixa afinidade por As^{3+} enquanto nos Oxisols essa afinidade é alta.

A adsorção do elemento químico Arsênio por superfícies minerais em geral e por óxidos de ferro em particular é reconhecidamente um importante processo que controla a geodisponibilidade, a mobilidade e por consequência, o destino e a biodisponibilidade do elemento em ambientes aquáticos (GARCIA-SANCHES et al., 1999).

Estudos recentes realizados com solos do Cerrado brasileiro mostraram que o conteúdo acumulado de Sc, V, Cr, Ga, Zr, Nb, Ce e Th excedem cerca de 1,2 vezes a faixa de conteúdo mundial desses metais, enquanto o conteúdo de Y, La e U são semelhantes ao mundial e Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb são cerca de 0,4 unidades abaixo da faixa mundial. Estes resultados mostram que a diferença estrutural e química dos solos do Cerrado contribuem para que o acúmulo de metais não sigam os padrões mundiais (MARQUES et al., 2004a).

Dessa forma, acredita-se que os Latossolos apresentarão um comportamento diferente no transporte de arsênio quando comparado com outros tipos de solos. Como por exemplo os solos presentes no estado de Indiana localizado na região central dos Estados Unidos predominam solos do tipo Mollisols, que são ricos em argilas 2:1 do tipo esmectita, illita e vermiculita. Esses solos apresentam pH em torno de 6.5, possuem alta capacidade de troca catiônica e teores de fósforo, cálcio e magnésio maiores do que os encontrados nos Latossolos. Na região dos Cerrados no Brasil predominam os Latossolos (Oxisols)¹ que são formados principalmente por argilas 1:1 do tipo kaolinita e gibsitita. Os Latossolos se caracterizam por apresentarem alta acidez

¹ Latossolo – Classificação Brasileira e Oxisols – Classificação americana

(pH na faixa de 4.5-5,0), baixa capacidade de troca catiônica e baixo teor de fósforo, cálcio e magnésio(MARQUES et al., 2004b).

Como exposto anteriormente, o arsênio lançado no solo é motivo de grande preocupação pela sua alta toxicidade para os seres humanos e animais. Com base nesta premissa é que foi elaborado o presente estudo com o objetivo de avaliar o comportamento do arsênio (As) em Latossolo típico do Cerrado quanto à adsorção e transporte, proporcionando a possibilidade de avaliação dos riscos da entrada do elemento na cadeia alimentar, desenvolvimento de técnicas de remediação de solos contaminados e a proteção da saúde humana. A extensão da contaminação está diretamente ligada ao tipo de solo submetido a ela e o presente trabalho foi direcionado para a análise do comportamento do latossolo diante da presença do elemento químico arsênio, avaliando a capacidade de adsorção e dessorção deste elemento.

Dessa forma, este estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de transporte de arsênio em diferentes horizontes para se averiguar a forma e o grau possível de contaminação. O comportamento dos Latossolos com a presença de As por fontes naturais ou antropogênicas poderá definir estratégias em relação à sustentabilidade de atividades capazes de adicionar o elemento ao meio ambiente.

Existe uma grande preocupação em se entender os fatores que interferem no transporte de arsênio em solos, principalmente devido aos danos que o excesso desse mineral pode trazer ao meio ambiente e a saúde humana. Entretanto, limitados esforços tem sido direcionados para se verificar como ocorre o transporte de arsênio em Latossolos brasileiros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta do solo

Para a avaliação do comportamento do arsênio em solos de Cerrado foi escolhida uma área coberta por vegetação nativa naturalmente preservada do tipo Floresta Tropical Subcaducifolia (EITEN., 1972; FURLEY., 1999) em uma propriedade rural no município de Luziânia no Estado de Goiás. Foi

realizada visita de campo para a caracterização do solo, vegetação e localização através de GPS (Global Position System). A área de coleta de solo se localiza próxima à margem direita da Rodovia GO 010 no sentido Vianópolis-GO a Luziânia – GO. O local foi definido como ponto G4A com coordenadas 16°34'29'' S e 48° 20'04'' W.(Figura 01 – Localização da área de coleta de amostras)

O solo pesquisado apresenta características típicas de Latossolo Vermelho, argiloso, profundo e bem drenado. Sua morfologia foi avaliada pela implantação de um poço trincheira de 1,20 m de profundidade escavado manualmente, de acordo com os procedimentos convencionais (SOIL SURVEY STAFF., 1993).

As amostras foram coletadas e armazenadas na Universidade Federal de Lavras – UFLA e cedidas pelo Prof. João José Granate de Sá e Melo Marques para a realização do presente estudo.

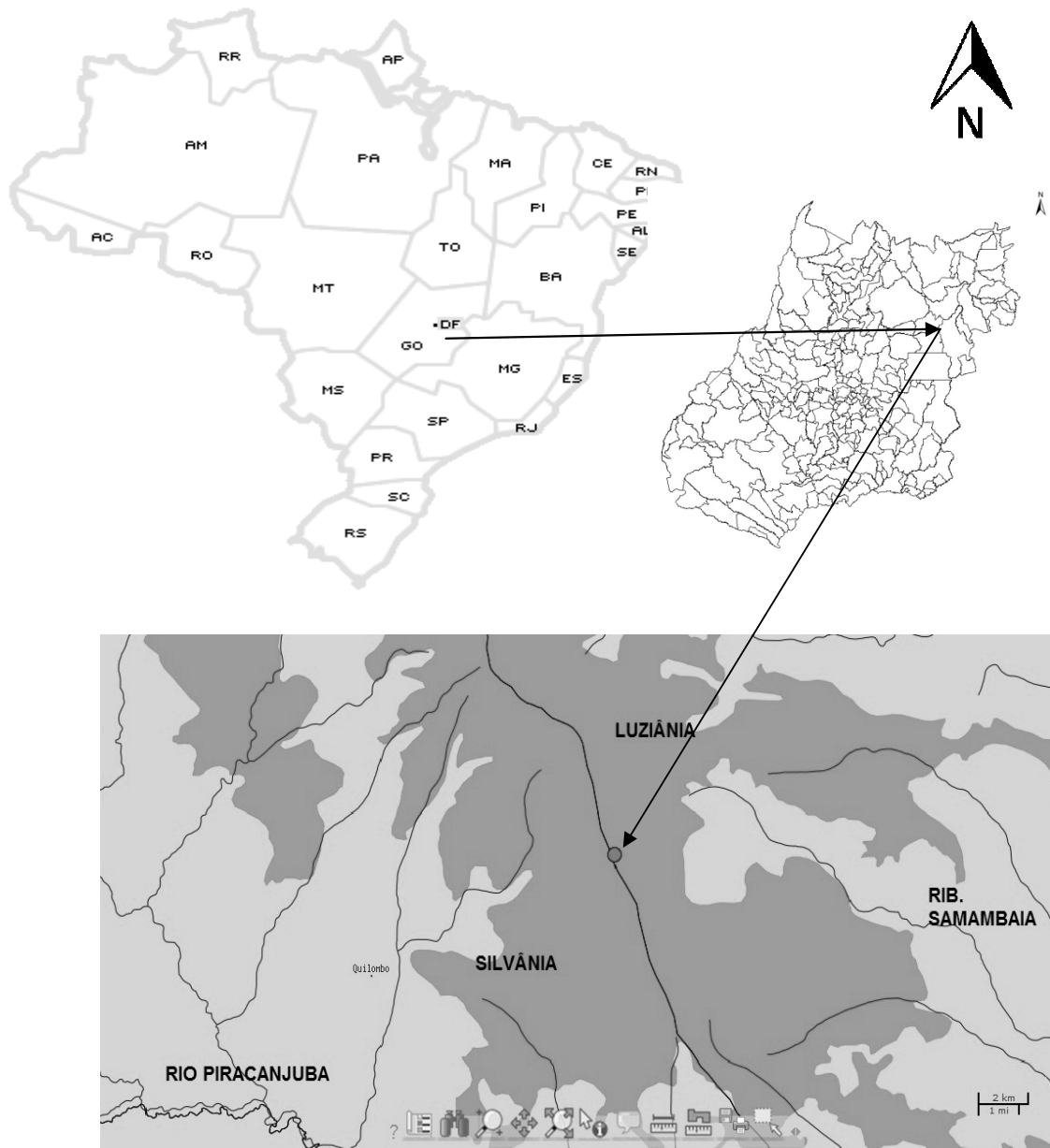


FIGURA 01 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS

● PONTO G4A1

COORDENADAS: 16°34'29'' e 48° 20'04''S / O – SAD69

LEGENDA:	
	Hidrografia
	Latossolo – Led1 – LEd1 a arg. e marg. pl. e sond. + LVd arg. e marg.
	Cambissolo – Cd9 Cd9 Tb casc. med. sond. e ond. + PVd Tb casc. med./arg. + Ca Tb arg. sond.
Fonte: Sieg/I3GEO	
Quadro 1	

Os aspectos físicos e químicos das amostras de solo cedidas, foram determinados por Marques et al 2004a e 2004b e apresentaram as características descritas nas tabelas 1 e 2 a seguir:

Tabela 01 – Parâmetros químicos das amostras de solo

Principais elementos de perda total para ignição (LOI) entre 105 e 925°C e umidade seca (ADM)* g.kg-1	Na ₂ O	1.06	0.91
	MgO	4.31	3.67
	Al ₂ O ₃	266	310
	SiO ₂	392	335
	P ₂ O ₅	0.62	0.46
	K ₂ O	17.22	13.32
	CaO	0.28	0.30
	TiO ₂	12	14
	MnO	0.17	0.18
	Fe ₂ O ₃	97	114
	LOI	189	155
	ADM	22	47
	Total	1003	995
Ferro total, Fe (III) e Fe ₂ O ₃ , Fe(II), FeO e elementos traço. * g. Kg -1	Fe ₂ O ₃ (g. Kg -1)	85	111
	FeO (g. Kg -1)	10	3
	Sc (mg.kg-1)	21	25
	V (mg.kg-1)	153	193
	Cr (mg.kg-1)	115	148
	Co (mg.kg-1)	6	5
	Ni (mg.kg-1)	12	14
	Cu (mg.kg-1)	24	22
	Zn	22	22
	Ga	28	34
Elementos traço. * mg. Kg -1	Rb	111	107
	Sr	13	13
	Y	29	35
	Zr	249	308
	Nb	17	20
	Ba	195	178
	La	18	18
	Ce	121	145
	Pb	14	16
	Th	17	10
U	4	4	

Parâmetros Químicos		Amostra		
		G4A1	G4A2	
Fertilidade do solo	<i>g.kg⁻¹</i>	Matéria orgânica	18	4
	Cátions trocáveis <i>mg. Kg⁻¹</i>	Al	1.3	0.0
		Ca %	0.4	0.4
		Mg	0.1	0.2
		K	0.14	0.06
		H + Al	6.3	2.3
		SB %	0.6	0.7
		t	1.9	0.7
		T	6.9	3.0
		m	6.7	0
V	9	22		
Micro-nutrientes Na, P, pH <i>mg.Kg⁻¹</i>	B	0.15	0.37	
	Cu	1.0	0.4	
	Fe	69	35	
	Mn	2.3	0.9	
	Zn	0.4	0.1	
	Na	0.01	0.01	
	P Resina	4	4	
	P Mehlich -1	1	1	
	pH em H ₂ O	4.9	5.1	
	pH em KCl	4.0	4.9	
	ΔpH	-0.9	-0.2	
Retenção de água (base de peso seco), res. digestão de ácido sulfúrico <i>cmol. Kg⁻¹</i>	Retenção de água (kPa)	1515	202	224
		101	257	280
		33	280	349
		10	324	380
	Avaliação da água		123	156
	9.4 M Digestão do ácido sulfúrico	SiO ₂	151	145
		Al ₂ O ₃	281	317
		Fe ₂ O ₃	106	120
		TiO ₂	10	10
		P ₂ O ₃	0.29	0.23

TABELA 2 – PARAMETROS FÍSICOS

Parâmetros Físicos		Amostra		
		G4A1	G4A2	
Densidade Part., texturas de solo, res. Da digestão de ácido sulfúrico	Densidade de partículas	2.74	2.82	
	Fração > 2mm	7	1	
	Fração de areia	VCS	15	4
		CS	40	14
		MS	33	17
		FS	52	50
		VFS	57	49
	Silte	276	251	
	Argila	527	615	
	WDC	329	85	
FI	38	86		

Amostra G4A1 – coletada na profundidade de 0 a 20 cm
 Amostra G4A2 – coletada na profundidade de 80 a 100 cm
 * Todos os resultados são com solo seco (< 0.15 mm).

Fonte: Marques, 2004

Legenda:

S	<i>Areia muito grosseira</i>
CS	<i>Areia grosseira</i>
MS	<i>Areia média</i>
FS	<i>Areia fina</i>
VFS	<i>Areia muito fina</i>
WDC	<i>Argila dispersa de água</i>
FI	<i>Índice de floculação</i>
LOI	<i>Perda de ignição</i>
ADM	<i>Mistura seca ao ar</i>

Fonte: Marques, 2004

2.2. PREPARO DO SOLO

As amostras cedidas foram coletadas em dois diferentes horizontes de solo, de 0 - 0.20 m e 0,80 - 1.00 m. A profundidade de 0 - 0,20 m pertence ao horizonte A do solo e caracteriza a camada arável se o solo fosse cultivado

e a profundidade de 0,80 – 1,00 corresponde a parte média do horizonte B para Latossolos.

Cada amostra foi identificada com os códigos G4A1 ou G4A2. A letra G corresponde à região onde foi realizada a coleta (Coordenadas 16°34'29'' S e 48° 20'04'' W), o segundo caractere corresponde à identificação do solo, o terceiro caractere identifica a replicação específica da amostra e o quarto identifica a profundidade em que a amostra foi coletada (1 de 0 a 0,20 m e 2 de 0,80 a 1,00 m).

As amostras recebidas devidamente identificadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira plástica com malha de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

2.3. Caracterização química das amostras de solo

Em função das amostras de solo cedidas terem permanecido armazenadas na Universidade de Lavras, foram realizadas análises dos parâmetros de pH, cálcio trocável, magnésio trocável, cálcio + magnésio trocável, alumínio trocável, fósforo disponível, acidez potencial, matéria orgânica. Os ensaios foram realizados em triplicata de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1998), como descrito a seguir.

2.3.1. Determinação do pH em água e em solução de KCl 1 molL⁻¹:

O pH das amostras foi determinado utilizando um potenciômetro da marca Tecnal modelo Tec 2, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Para tal 10 g de TFSA (terra fina seca ao ar) foram pesados em uma balança semi-analítica, adicionados a 25 mL de água ou de solução de KCl 1 molL⁻¹ e agitado durante 5 minutos. Após repouso de 1 hora a leitura do pH foi efetuada no sobrenadante.

2.3.2 Determinação do Cálcio + Magnésio Trocáveis:

O Ca e o Mg trocáveis foram extraídos por agitação durante 5 minutos com solução de KCl 1molL⁻¹ na proporção de 1:10 (solo:extrator) e decantação por 12 horas.

A determinação de Ca + Mg foi realizada com 25mL do extrato adicionados 0,03g de ácido ascórbico e de 4mL de um coquetel contendo KCN 10gL^{-1} , trietanolamina 30% e solução tampão amônia (pH=10), e finalmente titulada com EDTA $0,0125\text{molL}^{-1}$ usando negro de eriocromo-T como indicador até viragem de cor do indicador de vermelho para azul. O teor de cálcio e magnésio trocáveis foi obtido utilizando-se a seguinte fórmula: $\text{cmol de Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{mL de EDTA } 0,0125\text{molL}^{-1} \text{ gastos na titulação.}$

2.3.3 Determinação do Cálcio Trocável:

O Cálcio foi extraído como descrito no item 2.3. Esta determinação foi realizada com 25 mL do extrato acrescido de 3mL de KOH a 10% e 0,03g de ácido ascórbico, por titulação com EDTA $0,0125\text{molL}^{-1}$ utilizando calcon como indicador até viragem de vermelho para azul. O teor de cálcio trocável foi obtido utilizando-se seguinte fórmula: $\text{cmol de Ca}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{mL de EDTA } 0,0125\text{molL}^{-1} \text{ gastos na titulação.}$

2.3.4 Determinação do Magnésio Trocável:

A quantidade de magnésio foi obtida pela diferença entre as duas titulações anteriores (cálcio + magnésio trocável e cálcio trocável). O teor de magnésio trocável foi obtido por meio da seguinte fórmula: $\text{cmol de Mg}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{cmol de Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{dm}^3 - \text{cmol de Ca}^{2+}/\text{dm}^3.$

2.3.5 Determinação do Alumínio trocável:

O Al foi extraído como descrito no item 2.3.2. Esta determinação foi realizada com 125 mL do extrato por titulação com com NaOH $0,025\text{molL}^{-1}$ utilizando azul de bromotimol como indicador até viragem de cor do indicador de amarelo para verde. O teor de alumínio trocável existente na amostra foi dado pela seguinte igualdade: $\text{cmol de Al}^{3+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{mL de NaOH } 0,025\text{molL}^{-1} \text{ gastos na titulação.}$

2.3.6 Determinação do Fósforo Disponível

O fósforo foi extraído com solução de Melich 1 (HCl $0,05\text{molL}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125\text{molL}^{-1}$) na proporção de 1g solo: 10mL de solução, seguido de

agitação e decantação por uma noite. Em seguida a 5mL do extrato foram adicionados 10mL da solução ácida de molibdato de amônio (6gL^{-1}), juntamente com 0,0302g de ácido ascórbico em pó. Agitou-se por 5 minutos em agitador magnético e deixou por 1 hora. Depois foi efetuada a leitura da densidade ótica em espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary-50 Conc, em comprimento de onda de 660nm.

O teor de fósforo disponível foi obtido por comparação com curva de calibração preparada com soluções padrão de fósforo diluída (1, 2, 3, 4 mg de P L^{-1}) utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente. A conversão para mg de P/dm^3 de solo foi feita de acordo com a expressão: mg de P/dm^3 na TFSA= leitura * 10 Fp.

2.3.7 Determinação da Acidez Potencial (Hidrogênio + Alumínio):

Foram pesados 5g de TFSA de cada amostra de solo, 75 mL da solução extratora de acetato de cálcio $0,51\text{molL}^{-1}$ (pH 7,1-7,2) e decantado por uma hora. Em seguida foram titulados 25 mL do extrato com solução de NaOH $0,025\text{molL}^{-1}$, fenolftaleína foi utilizada como indicador e a titulação se completou quando a viragem se deu do incolor para o róseo. Nesse experimento foi realizada uma prova em branco, utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente, com substituição da TFSA por água deionizada . A acidez potencial foi determinada utilizando-se a seguinte equação: $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}/\text{dm}^3$ de TFSA= $(L - L_b) * 1,65$, onde: L = o número de mililitros de NaOH gastos na titulação da amostra; L_b = o número de mililitros gastos na titulação da prova em branco; 1,65 = fator de correção (constante), decorrente das alíquotas tomadas e do método só extrair 90% da acidez.

2.3.8 Determinação da Matéria Orgânica:

Para extração da matéria orgânica foram adicionados 10 mL da solução de dicromato de potássio $0,2\text{molL}^{-1}$ a 0,5g de amostra de TFSA, tampado com vidro de relógio e aquecido a 105°C até a fervura branda, durante 5 minutos.

Após resfriamento, a solução obtida anteriormente foi filtrada e adicionados ao filtrado 80 mL de água destilada, 1 mL de ácido ortofosfórico

concentrado. O excesso de dicromato foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,05\text{molL}^{-1}$, utilizando difenilamina como indicador até viragem do indicador para verde total. Uma prova em branco foi também efetuada.

A quantidade de matéria orgânica existente na amostra foi calculada pela seguinte expressão: $\text{g de matéria orgânica/ Kg} = \text{g de carbono/ Kg} * 1,724$, onde:

O fator 1,724 é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58%.

A porcentagem de carbono orgânico existente na amostra é: $\text{g de carbono/Kg de TFSA} = 0,06 * V[40 - V_a * (40/V_b)]$, onde: V = volume de dicromato de potássio empregado; V_a = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra; V_b = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco; 0,06 = fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas.

2.4. TRANSPORTE DE ARSÊNIO:

Para a avaliação das condições de transporte do arsênio através das amostras de solo escolhidas para o ensaio foram preparadas colunas de percolação com o objetivo de simular um trecho do perfil do solo natural em laboratório. Na estruturação dos ensaios foram construídas colunas de percolação em tubos de PVC com diâmetro de 5,4cm, onde foram acondicionadas as amostras para aplicação da solução de arsênio e avaliação do teor adsorvido. Após a percolação da solução pelas colunas, o teor de arsênio total foi avaliado em três segmentos de cada coluna.

2.4.1. Preparo das colunas de solo:

2.4.1.1. Montagem das colunas

Para a realização desse procedimento foram usados os seguintes materiais:

- Seis tubos de PVC com 10,5cm de altura e 5,4cm de diâmetro interno, previamente lavados com solução de ácido nítrico 3% e água destilada, cobertos individualmente com papel alumínio e armazenados até a utilização;

- Areia lavada com solução de ácido nítrico 3% e seca ao ar;
- Tecido “volta ao mundo” cortado com aproximadamente 5,4cm de diâmetro;
- Duzentas e quarenta e sete vírgula três gramas de solo coletado em campo;
- Filmes plásticos cortados na forma de quadrado e perfurados com agulha fina para possibilitar a passagem do líquido pela coluna de solo;
- Seis bequers de 500mL.

As colunas foram montadas colocando na parte inferior de cada tubo um filme plástico perfurado para atuar como retentor do meio sólido e permitir a passagem do líquido percolado. No fundo da coluna foram colocados 0,50cm de areia lavada para atuar com meio filtrante para retenção dos sólidos por ventura arrastados pela solução. Para promover a separação entre a coluna de solo e o meio filtrante composto pela camada de areia foi utilizada uma manta de tecido “volta ao mundo”. Em seguida, 247,3g de solo foram compactados até 9,0 cm de altura na coluna, atingindo densidade média de latossolos de $1,2\text{g/cm}^3$ (ALVARENGA et al,1997). Na parte superior da coluna foi colocada outra camada de 1,0cm de areia separada da camada de solo com outra manta de tecido (figura 2). Foram montadas colunas em triplicata, denominadas A,B e C para cada uma das amostras de solo G4A1 e G4A2.

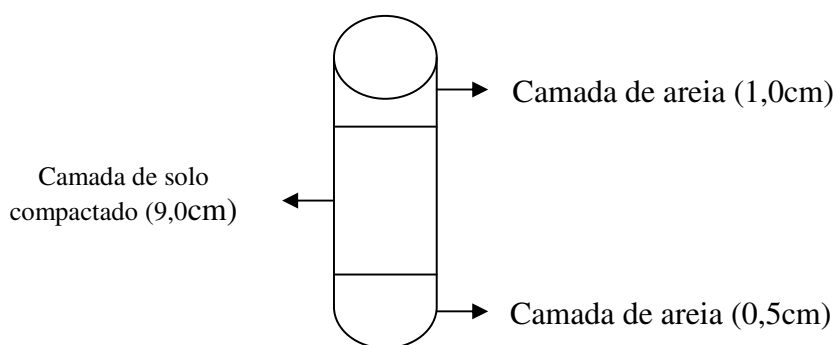


Figura 2 – Esquema das colunas de solo

2.4.1.2 Equilíbrio do solo com solução de cloreto de cálcio:

Após a montagem, as colunas foram imersas em solução de cloreto de cálcio $0,0005\text{molL}^{-1}$ e deixados em repouso durante uma semana para saturação do solo e equilíbrio iônico. Após o período de saturação, a solução foi retirada e as colunas permaneceram durante 3 (três) dias secando em lugar fresco e à temperatura ambiente para remover o excesso de solução.

2.4.1.3 Percolação do arsênio nas colunas de solo:

O processo de percolação da solução contendo arsênio foi realizado gotejando uma solução padrão de arsênio com concentração 100mg.L^{-1} , preparada por diluição de solução padrão primário de 1000mgL^{-1} em ácido nítrico 5%, na parte superior das colunas por um período de 48 horas (figura 3). A solução padrão na concentração descrita foi escolhida para permitir atingir o limite máximo de adsorção do solo sem que ocorresse a precipitação. (CAMPOS et al, 2006) . .

A solução que percolou através das camadas de solo (solução de arsênio percolada), foi coletada a cada 1 hora e 40 minutos, acidificadas com HCl concentrado e armazenadas sob refrigeração.

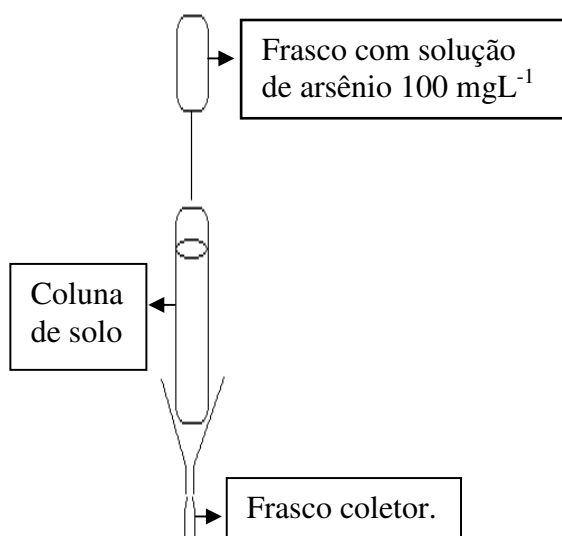


Figura 3 – Esquema do sistema de percolação do arsênio no solo

2.5. ANÁLISE DE ARSÊNIO TOTAL:

Após a percolação da solução pelas colunas de solo foram realizados ensaios para avaliar o teor de arsênio total retido. As colunas foram divididas em três segmentos de 3,0 cm cada, correspondendo ao topo, meio e fim. Cada segmento foi colocado em béqueres diferentes e levados à estufa por 24 horas a 105 °C para secagem.

Após a secagem foram pesadas 0,500 g de amostra de cada segmento que recebeu a solução de arsênio e das amostras padrão sem adição de arsênio, em triplicata, e realizada a digestão com HNO₃ e H₂O₂ segundo o método EPA 3050B (United States EPA, 1987) modificado, conforme descrito a seguir.

Inicialmente foram adicionados 5,0mL de HNO₃ concentrado (1:1) a cada amostra que foram levadas para digestão em bloco digestor com aquecimento durante 10 minutos a 95±5°C. Após o resfriamento das amostras, foram adicionados mais 15 mL de HNO₃ concentrado e levadas ao bloco digestor e aquecidas a 95±5°C durante 12 horas . Em seguida as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e adicionado 1,0mL de água destilada e 3,0mL de H₂O₂. Em seguida as amostras foram aquecidas por 1 hora a 95±5°C. Após o resfriamento foram adicionadas parcelas de 1,0mL de H₂O₂ até cessar a fervura ou a solução não mais mudar de cor. Em seguida foram adicionados 5,0 mL de HCl concentrado à cada solução e aquecidas durante 15 minutos a 95±5°C e adicionados 10 mL de água destilada e aquecidas por mais 1 hora a 95±5°C. Após o resfriamento, as soluções foram filtradas e os filtrados diluídos a 50 mL com água deionizada e estocados sob refrigeração.

A concentração de arsênio total em cada uma das amostras foi determinada por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES) em equipamento Varian modelo Liberty II, utilizando as seguintes condições de operação: RF de 1,20 KW; velocidade de fluxo do nebulizador 15,0 Lmin⁻¹; fluxo auxiliar 1,50 Lmin⁻¹ e $\lambda = 193,70$ nm. A calibração do equipamento foi realizada usando soluções padrões de arsênio com concentrações na faixa de 0,50 a 8,0 mgL⁻¹, preparadas por diluição de solução padrão primário de 1000mgL⁻¹ em ácido nítrico 5%. Para se avaliar o poder de

extração das soluções foram utilizadas amostras com solução padrão de concentração de 20 ppm (Spike).

2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO:

Após a percolação da solução pelas colunas de solo foram realizados ensaios para avaliar o teor de arsênio total retido. As colunas foram divididas em 3 segmentos de 3,0 cm cada, correspondendo ao topo, meio e fim. Cada segmento foi colocado em béqueres diferentes e levados à estufa por 24 horas a 105°C para secagem. A seguir foram construídas isotermas para cada segmento.

As isotermas foram obtidas por dessorção de arsênio utilizando CaSO_4 0.001mol.L^{-1} nas proporções de 1:20, 1:40, 1:80 e 1:100 (g de solo: volume CaSO_4). As amostras foram transferidas para tubos de polietileno e agitadas em agitador horizontal por 24 horas a temperatura ambiente. Após o período de agitação as amostras foram passadas em filtros de $4,5\mu\text{m}$, acidificadas com HCl concentrado e armazenadas sob refrigeração até a realização das análises. O teor de arsênio foi obtido por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES) nas mesmas condições descritas no item 2.5 e a partir dos resultados obtidos foram construídas curvas de dessorção. As análises foram realizadas em triplicata.

As concentrações de arsênio adsorvidas ao solo (S), foram obtidas utilizando-se a expressão: $S = (C_0 - C_e) FD$; onde S descreve a quantidade de arsênio adsorvida ao solo (mgkg^{-1}); C_0 a concentração de arsênio da solução colocada em contato com o solo (mgL^{-1}); C_e a concentração de arsênio na solução após a agitação (mgL^{-1}) e FD é o fator de diluição que considera a relação solução CaSO_4 /solo. Foram construídos gráficos das concentrações adsorvidas S em função das concentrações em equilíbrio C_e (ALCANTRA E CAMARGO, 2001), baseados nas isotermas de Freundlich que obedecem a equação 1.

$$\text{LogS} = \text{logKf} + 1/n.\text{logCe} \quad (1)$$

onde:

Kf = coeficiente de adsorção de arsênio pelo solo

1/n = fator de linearidade das isotermas

2.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS:

As análises estatísticas dos dados obtidos foram feitas usando o programa STATISTICS, após serem convertidos para a base logarítmica a fim de atingir a distribuição normal. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de $\alpha < 0.05$ e test t.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão descritos e discutidos os resultados obtidos das análises químicas das amostras de solo, avaliações sobre a capacidade de transporte e isothermas de adsorção do arsênio no Latossolo amostrado.

3.1 ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO:

Os resultados das análises químicas do solo utilizado neste trabalho para as amostras de G4A1 e G4A2 são apresentados na tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Resultados das análises químicas do solo

Parâmetro	G4A1	G4A2
pH em água	5,20	5,40
pH em KCl	4,20	4,70
Cálcio + Magnésio Trocável (cmol/dm ³)	0,50	0,01
Cálcio Trocável (cmol/dm ³)	0,00	0,00
Magnésio Trocável (cmol/dm ³)	0,50	0,10
Alumínio Trocável (cmol/dm ³)	1,10	0,10
Acidez Potencial (cmol/dm ³)	8,25	3,63
Fósforo Disponível (mg/dm ³)	0,10	0,10
Matéria Orgânica (g /Kg)	7,24	3,62

Os resultados obtidos mostram que as amostras de solos (G4A1 e G4A2) não continham cálcio e que o teor de fósforo é muito baixo. Todavia, estes resultados estão de acordo com o esperado para este tipo de solo.

Entretanto, o método de extração com solução de Mehlich1 não é confiável quando a quantidade de fósforo existente é muito baixa (MARQUES,

2000). Na determinação do Cálcio trocável, a titulação foi para o azul intenso direto, sem passar pelo vermelho intenso, o que não era de se esperar se a amostra tivesse cálcio dentro do limite de detecção do método (MARQUES, 1998) .

Comparando os resultados descritos na tabela 3 com os resultados extraídos da tabela 1 relativos aos ensaios realizados por MARQUES, podemos observar variações nos parâmetros, em função do armazenamento das amostras em período prolongado (tabela 4).

Tabela 4 – Resultados comparativos das análises de solo

Parâmetro	G4A1 2006	G4A1 Marques 2004	G4A2 2006	G4A2 Marques 2004
pH em água	5,20	4,90	5,40	5,10
pH em KCl	4,20	4,00	4,70	4,90
Cálcio + Magnésio Trocável (cmol/dm ³)	0,50	0,50	0,01	0,60
Cálcio Trocável (cmol/dm ³)	0,00	0,40	0,00	0,40
Magnésio Trocável (cmol/dm ³)	0,50	0,10	0,10	0,20
Alumínio Trocável (cmol/dm ³)	1,10	1,30	0,10	0,00
Acidez Potencial (cmol/dm ³)	8,25	6,30	3,63	2,30
Fósforo Disponível (mg/dm ³)	0,10	1,00	0,10	1,00
Matéria Orgânica (g/Kg)	7,24	18,00	3,62	4,00

Conforme se observa na Tabela 4 ocorreram alterações nos valores obtidos nas análises realizadas em relação aos parâmetros obtidos em 2004. As variações foram ocasionadas provavelmente pelas reações químicas de decomposição da matéria orgânica durante o período de armazenamento das amostras, provocando alterações na acidez ativa (pH) e na acidez potencial pela nitrificação, oxidação por bactérias autotróficas e heterotróficas .

Tabela 5 – Resultados da extração com HNO₃ para 1 g de solo G4A1

<i>Amostra</i>	<i>Concentração média (mgL⁻¹)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
<i>Topo</i>	5,978	0,822
<i>Meio</i>	6,274	0,673
<i>Fim</i>	6,173	1,206
<i>Spike</i>	23,511	0,619

As variações das quantidades de fósforo disponível encontradas nos ensaios, comparados com os valores obtidos em 2004 podem ser explicadas pela forte tendência do fósforo de reagir com os componentes do solo e formar compostos de baixa solubilidade durante o período de armazenamento.

3.2. TRANSPORTE DE ARSÊNIO NAS AMOSTRAS:

Os resultados dos ensaios para a avaliação da capacidade de transporte de arsênio introduzido através da solução percolada e sua distribuição nas colunas de solo G4A1 e G4A2, são apresentados respectivamente nas tabelas 5 e 6.

Tabela 6 – Resultados da extração com HNO₃ para 1 g de solo G4A2

<i>Amostra</i>	<i>Concentração média (mgL⁻¹)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
<i>Topo</i>	6,617	1,061
<i>Meio</i>	7,477	0,467
<i>Fim</i>	6,749	0,726
<i>Spike</i>	20,254	0,545

Quando submetidos a análises de ANOVA estes resultados indicaram que não existem diferenças entre os níveis de arsênio nos diferentes segmentos da coluna para a amostra G4A1, e a diferença é significativa para a

amostra G4A2 ($p=0.000$). Estes resultados mostram que o arsênio é distribuído uniformemente em toda coluna contendo a amostra G4A1 e na coluna G4A2 ele concentra-se mais no meio da coluna.

Para comparação entre as amostras G4A1 e G4A2 por nível (topo, meio, fim) foi utilizado o teste t e observou-se que todas as diferenças são significativas, indicando que o comportamento do arsênio depende da profundidade do solo, sendo melhor adsorvido na parte mais profunda. Este fator provavelmente se deve à maior concentração de matéria orgânica na camada superior do solo e esta age decompondo parcialmente os óxidos-hidróxidos de alumínio e ferro que tem grande afinidade com o arsênio e a maior concentração destes sais na camada mais profunda

3.3 ISOTERMAS DE ADSORSÃO DE ARSÊNIO:

Com o objetivo de verificar a quantidade de arsênio retido em cada uma das três porções da coluna de solo foram construídas as isotermas de adsorção. A tabela 7 mostra os resultados obtidos para a quantidade de arsênio desorvido em cada um dos seguimentos das amostras G4A1.

Tabela 7 - Concentração de arsênio (mgL^{-1}) desorvido em diferentes proporções de solo/ solução de CaSO_4 para amostras de solo G4A1.

Parte da Coluna	Gramas de solo:volumen de CaSO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$			
	1:20	1:40	1:80	1:100
Topo	$0,384 \pm 0,019 \text{mgL}^{-1}$	$0,357 \pm 0,039 \text{mgL}^{-1}$	$0,394 \pm 0,044 \text{mgL}^{-1}$	$0,400 \pm 0,002 \text{mgL}^{-1}$
Meio	$0,392 \pm 0,056 \text{mgL}^{-1}$	$0,432 \pm 0,053 \text{mgL}^{-1}$	$0,392 \pm 0,025 \text{mgL}^{-1}$	$0,371 \pm 0,060 \text{mgL}^{-1}$
Fim	$0,378 \pm 0,040 \text{mgL}^{-1}$	$0,361 \pm 0,029 \text{mgL}^{-1}$	$0,366 \pm 0,011 \text{mgL}^{-1}$	$0,415 \pm 0,015 \text{mgL}^{-1}$

Utilizando-se os valores de concentração apresentadas na tabela 7 e os valores de arsênio adsorvidos nas diferentes partes da coluna apresentados na tabela 5 pôde-se obter as isotermas de adsorção de arsênio para a amostra

de solo G4A1, representadas no gráfico das concentrações adsorvidas S em função das concentrações em equilíbrio C_e , conforme mostram as figura de 4 a 6 a seguir.

Figura 4 - Isotermas de adsorção do seguimento TOPO da amostra de G4A1.

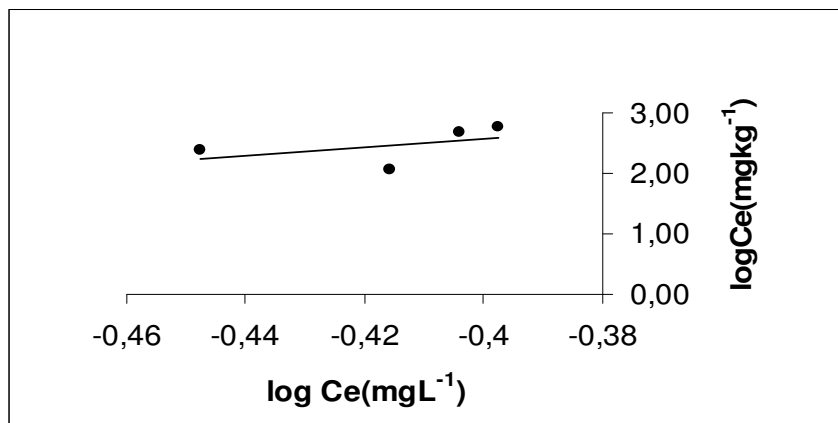


Figura 5 - Isotermas de adsorção do seguimento MEIO da amostra de G4A1.

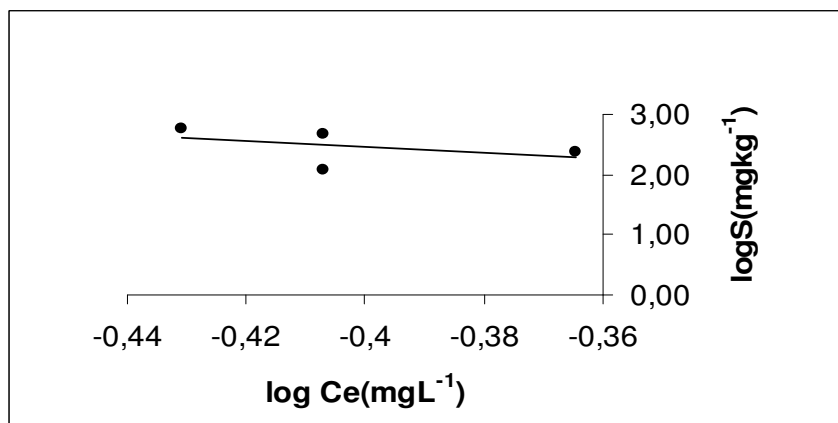
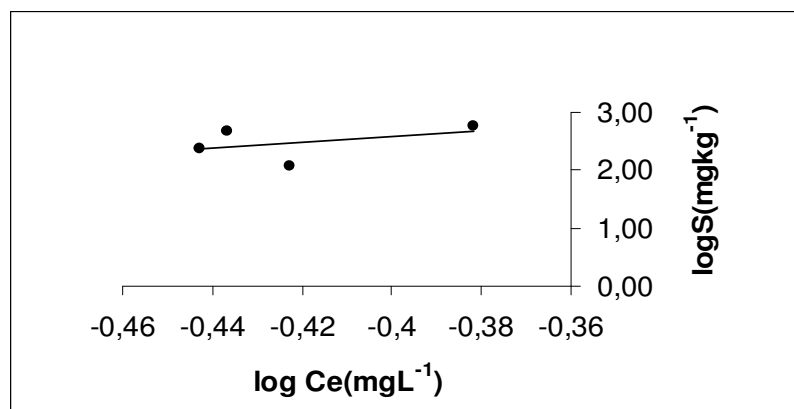


Figura 6 - Isotermas de adsorção do seguimento FIM da amostra de G4A1.



Os resultados obtidos da dessorção de arsênio nas diferentes partes da coluna, topo, meio e fim para amostras de solo G4A2 são mostradas na tabela 8.

Tabela 8 - Concentração de arsênio (mgL⁻¹) dessorvido em diferentes proporções de solo/ solução de CaSO₄ para amostras de solo G4A2.

Parte da Coluna	Gramas de solo:volume de CaSO ₄ 0,001 mol L ⁻¹			
	1:20	1:40	1:80	1:100
Topo	0,428 ± 0,032 mgL ⁻¹	0,433 ± 0,027 mgL ⁻¹	0,424 ± 0,036 mgL ⁻¹	0,392 ± 0,027 mgL ⁻¹
Meio	0,361 ± 0,005 mgL ⁻¹	0,400 ± 0,022 mgL ⁻¹	0,421 ± 0,022 mgL ⁻¹	0,390 ± 0,036 mgL ⁻¹
Fim	0,403 ± 0,049 mgL ⁻¹	0,420 ± 0,029 mgL ⁻¹	0,431 ± 0,004 mgL ⁻¹	0,401 ± 0,012 mgL ⁻¹

Utilizando-se os valores de concentração apresentados na tabela 8 e os valores de arsênio adsorvidos nas diferentes partes da coluna apresentados na tabela 6, pôde-se obter as isotermas de adsorção de arsênio para a amostra de solo G4A2, representadas no gráfico das concentrações adsorvidas S em função das concentrações em equilíbrio Ce, conforme mostram as figuras 7 a 9 a seguir.

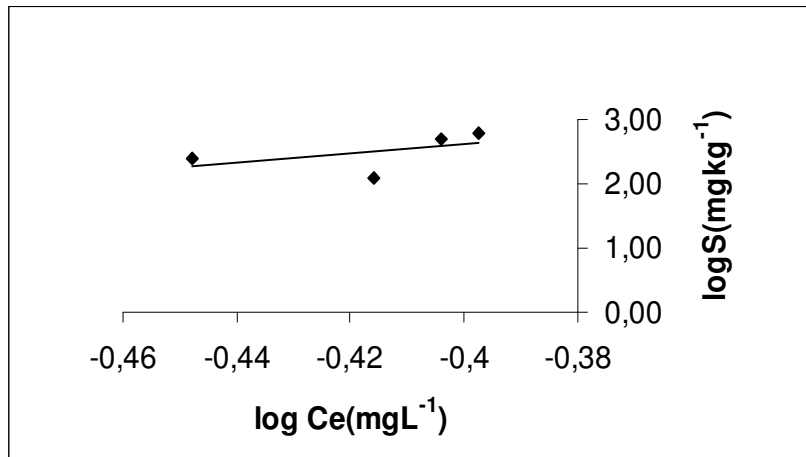


Figura 7 - Isotermas de adsorção do seguimento TOPO da amostra de G4A2.

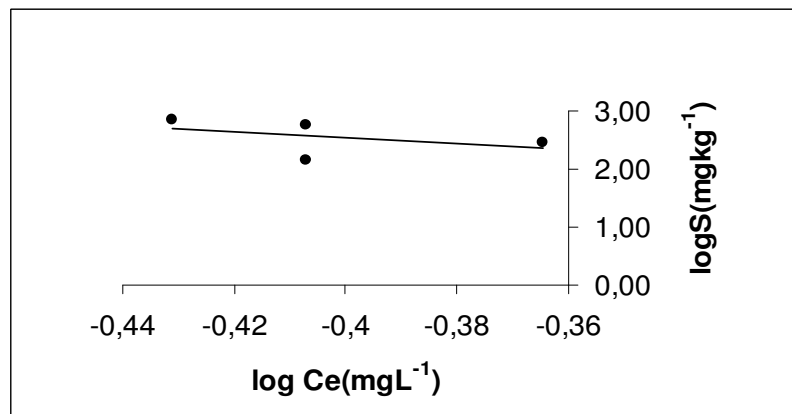


Figura 8 - Isotermas de adsorção do seguimento MEIO da amostra de G4A2.

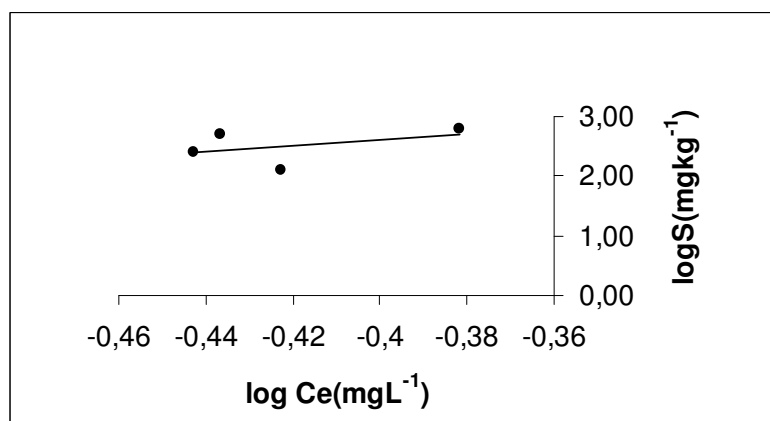


Figura 9 - Isotermas de adsorção do seguimento FIM da amostra de G4A2.

A partir das figuras 4 a 9 foram obtidos os valores das constantes de adsorção (K_f) e os valores das constantes de linearidade ($1/n$) para os diferentes segmentos das colunas contendo as amostras de solo G4A1 e G4A2, os quais estão dispostos na tabela 9 .

Tabela 9 – Constantes de Freundlich para o arsênio nos diferentes segmentos das colunas contendo a amostra G4A1 e G4A2

Adsorção	G4A1			G4A2		
	TOPO	MEIO	FIM	TOPO	MEIO	FIM
K_f	3199,632	2,730235	35245,2	346736,9	3,325064	38976,25
$1/n$	5,51	0,44	4,55	5,54	0,52	4,59

K_f – coeficiente angular

$1/n$ – coeficiente linear

Quanto maior o valor de K_f , maior é a capacidade de adsorção da substância pelo solo, que segundo apresentado por Falone e Vieira(2004), de 0 - 24 corresponde a pequena adsorção; de 25 - 49 média adsorção; de 50 - 149 grande adsorção e acima de 150 elevada adsorção.

E ambas as amostras, o segmento do meio apresentou pequena adsorção, e os segmentos do fim e topo da coluna apresentaram adsorção elevada.

Os valores de $1/n$ indicam o tipo de isoterma correspondente. Quando $1/n = 1$, as isotermas são lineares; se $1/n < 1$ será do tipo L e se $1/n > 1$ será do tipo S (Falone e Vieira, 2004).

As isotermas obtidas são do tipo S para os segmentos do fim e topo das colunas contendo ambas as amostras G4A1 e G4A2. As isotermas do tipo S indicam que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ou seja, diz-se que há uma adsorção cooperativa (Falone Vieira, 2004). Isto nos leva a inferir que os sítios de adsorção são heterogêneos.

Para os segmentos do meio, para ambas as amostras, as isotermas são do tipo L, que indicam que há uma diminuição da disponibilidade dos sítios

de adsorção quando a concentração da solução é aumentada (Falone e Vieira, 2004).

Poder-se-ia atribuir estes resultados à variação de força iônica que ocorre em soluções de solo quando estes são desestabilizados, como por exemplo por saturação hídrica. Entretanto, Campos et al (2006) em estudos da influência da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros, verificaram que esta não interfere na porcentagem de adsorção.

Dessa forma, pode-se explicar os elevados valores de Kf para os segmentos do topo em ambos os horizontes do solo em virtude dos altos teores de ferro e alumínio presentes nas amostras de latossolo, embora sofram interferência da matéria orgânica. Sabe-se que estes metais são bons complexantes para o arsênio (LEE, 1999) e isto conduziria à sua rápida retenção nas camadas superiores do solo, restando uma menor quantidade de arsênio para ser transportado para o meio e fundo da coluna. Estes dados estão de acordo com Smith et al (2002) que verificou a alta afinidade de As^{3+} em Oxisols na Austrália.

O tempo de residência da solução no segmento do fundo da coluna é maior do que nos outros segmentos, e isto explicaria o alto valor de Kf para este segmento.

Ao adicionar a solução de arsênio, criou-se uma situação de semi-equilíbrio onde a saturação da coluna não ocorreu de forma homogênea, resultando em menor umidade na parte do meio, o que teria provocado uma maior percolação da solução, ou seja, menor tempo de residência da mesma.

4. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que o latossolo, em suas condições naturais de pH da forma que foi utilizado neste trabalho apresenta alta capacidade de adsorção de arsênio por apresentar características favoráveis como altos teores de óxidos de alumínio, óxidos de ferro, goetita e hematita, granulometria fina e grande área superficial específica(45,7m²/g). Em termos ambientais, esta é uma característica positiva já que ficando retido nas camadas do solo, o

arsênio dificilmente será transportado até o lençol freático e não se tornaria fonte de contaminação de águas subterrâneas.

Embora tenha sido comprovada a alta capacidade de adsorção do arsênio nas camadas superficiais do solo, deverão ser direcionados estudos para observar o comportamento dos processos de lixiviação e erosões quanto à possibilidade de transporte do elemento para águas de rios e/ou lagos.

A alta capacidade de adsorção abre perspectivas de estudos para a utilização deste tipo de solo como componente de sistemas de tratamento de rejeitos de minerações que contenham teores de As como camadas de forração de barragens de rejeito e proteção para pilhas de rejeitos uma vez que funciona como barreira efetiva na fixação do arsênio.

Entretanto novos estudos deverão ser realizados levando em consideração as alterações das características naturais dos Latossolos pelo manejo utilizado nas atividades agrícolas onde é realizada a correção do pH com calcário para permitir a disponibilidade do elemento fósforo para as plantas, aplicado nas adubações químicas. A fixação do elemento fósforo pelos sais de ferro e alumínio é semelhante à que ocorre com o arsênio. Portanto a correção do pH nas culturas como soja, milho, algodão, cana de açúcar etc, poderão ocasionar alterações na capacidade destes solos em adsorver o arsênio.

Além disso, estudos direcionados à contaminação de alimentos cultivados em latossolos contaminados com arsênio devem ser realizados pois, o fato deste contaminante ficar retido no solo não impede que seja absorvido pela planta.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB´SABER, A. O domínio dos cerrados: introdução ao conhecimento. **Revista do Servidor**, 11, 41-55,1983

ADRIANO,D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals. **2nd ed. Springer-Verlag**, New York, 2001.

ALCANTARA, M.A.K., Camargo, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em latosolos. **Scientia Agricola**, 58(3), 567-572, 2001.

ALVARENGA, M.I.N., Souza, J.A., Atributos do solo e o impacto ambiental. UFLA: FAEPE, Lavras, 1997.

ÁLVARES-BENIDÍ, J; BOLADO, S; CANCELLO, I; CALVO, C; GARCIA-SINOVAS,D. Adsorption-Desorption of Arsenate in Three Spanish Soils. **Valdese Zone Journal**. Vol:4, p: 282-290, 2005.

ANDERSON, R.K.; Thompson, M.; Culbard, E. Arsenic in natural waters”. **Analyst**, 111,1143, 1986

BASU, A. et al. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research**, v.488, p.171-194, 2001.

BARRA,C.M, SANTELLI, R.E, ABRAO, J.J.; **Arsenic Speciation - A review. Quím. Nova**,vol. 23(1),58-70, 2000

BLOMM, A. L.; **Superfície da Terra. Editora Edgar Blucher Ltda.** São Paulo. 1970

BORBA,R.P.;FIQUEIREDO,B.R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Revista Brasileira de Geociências**.,534(4),489 – 500, 2004.

BOWEN, H.J.M. Environmental chemistry of the elements. **Academic Press, New York**. 1979.

BLOWES, D.W.; JAMBOR, J.L.; HANTON-FONG, C.J.; LORTIE, L. & GOULD, D. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, **Joutel, Québec. Appl. Geochem.**, 13:687-705, 1998.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L.; BRUNETTO, M.R.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of na aluminium-column arsine collection. **Analytical Chimica Acta**. V.261, 105, 1991.

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

CAMPOS, M.L, GUILHERME, L.R.G., VISIOLI, E., ANTUNES, A.S., CURI, N., MARQUES, J.J., SILVA, M.L.N. Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Pesq. Agropec. Bras.** 41(3), 457-460, 2006.)

CHEN, C.J., KUO, T.L., WU, M.M. **Arsenic and cancers. Lancet**, 1, 414-415, 1988.

CHEN, C.J., WANG, C.J. Ecological correlation between arsenic level in well water and age-adjusted mortality from malignant neoplasms. **Cancer Res.**, 50, 5470-5474. 1990.

CHEN, C.J., CHEN, C.W., WU, M.M., KUO, T.L. Cancer potential in liver, lung, bladder, and kidney due to ingested inorganic arsenic artesian well water: Multiple risk factors and related malignant neoplasms of blackfoot disease. **Arteriosclerosis**, 8, 452-460, 1992.

DEMESMAY, C.; OLLE, M.; PORTHAULT, M. Arsenic speciation by coupling performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 348, 205, 1994

EITEN, G. The cerrado vegetation of Brazil. **The Botanical Review**. 38: 201-339, 1972.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Manual de métodos de análise de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 212 p., 1997.

ESPARZA, M.L. Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales. **Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Potabilización de aguas con arsénico y flúor**. Tomo 1: 40-86, 1996.

FALONE, S.Z.; VIEIRA, E.M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, 27(6), 849-854, 2004.

FULLER, C.C. et alii. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. **Geo. Cosmo. Acta**, n. 57, p. 2271-2282, 1993.

FURLEY, P.A. The nature and diversity of neotropical savanna vegetation with particular reference to the Brazilian cerrados. **Global Ecology & Biogeography** 8:223-241, 1999.

GHOSH, M.M., YUAN, J.R. Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides. **Environ. Progress**, nº 6, p. 150-157, 1987.

GOLDBERG,S., GLAUBIG, R.A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52, 1297-1300, 1988.

GOMES, J. B. V., CURI, N., MOTTA, P. E. F. *et al.* Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, vol. 28, nº 1, 2004.

GONTIJO,B.; BITTENCOURT.; Arsênio: uma revisão histórica. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, 80(1), 91-95, 2005.

GRIFFIN, R.A. et alii. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. **Environ. Geology Notes**, nº 79, p. 1- 47, 1997.

GUSTAFSSON,J.P., JACKS, G. Arsenic geochemistry in forested soil profiles as revealed by solid-phase studies. **Appl. Geochem.**, 10, 307-316, 1995.

HENRIQUES, F.S.; A Revolução Verde e a biologia molecular. **Revista de Ciências Agrárias**. p. 245 – 254, Ago/2009,

HODGSON, E., MAILMAM, R.B., CHAMBERS, J.E. Dictionary of toxicology. **Macmillan Press**. p. 40- 41, London, 1988.

HOWARD, A. G.; HUNT, L. E.; Coupled photooxidation-hydride AAS detector for the HPLC of arsenic compounds. **Anal. Chem.**, 65, 2995, 1993.

INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG LTDA. Determinação Quantitativa de Arsênio por Geração de Vapor de Hidreto. **Boletim Técnico CG 132** – FURNAS Centrais Elétricas S.A, 1988.

JUNG, M.C. Heavy metal contamination of soils and wasters in and around the Imcheon Au-Ag mine. **Appl. Geochem**, 16, 1369-1375, Korea, 2001.

LEE, J.D. Química Inorgânica não tão Concisa 5ª Ed. Traduzida. **Ed. LTC**, São Paulo, 2003.

LINDBERG, J. STERNELAND, J., JOHANSSON, P.O., GUSTAFSSON, J.P. Spodic material for in-situ treatment of arsenic in ground water. **Ground Water Monit Remediat.**, 17, 125-130, 1997.

LIVERSEY, N.T., HUANG, P.M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. **Soil Science**, 131, 88-94, 1981.

LOPES, A.S. Solos sob "cerrado": Características, propriedades e manejo. **POTAFOS**, 1984.

LUND, U., FABIAN, A. Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper. **Geoderma**, 49, 83-103, 1991.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Sciences**, v.10, p.1-56, 1989.

MARQUES, J.J., SCHULZE, D.G., CURI, N., MERTZMAN, S.A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, 119, 179-195, 2004a.

MARQUES, J.J., SCHULZE, D.G., CURI, N., MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma (in press)**, 2004b.

MARQUES, J.J.G.S.M. Trace element distributions in Brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales. **PhD thesis**, West Lafayette, Purdue University, USA, 2000.

MASSAD, F. Escavações a Céu Aberto em Solos Tropicais. **Oficinas de Textos**, 96 p., São Paulo, 2005.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere: a review. **Science of the Total Environment**, v.249, p.297-312, 2000.

MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E. & MELLO, J.W.V., eds. **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. p.45-57.

OLIVEIRA, R. C. ; CAMPOS, M. L. ; SILVEIRA, M. L. A. ; GUILHERME, L. R. G. ; MARQUES, J. J. G. S. M. ; CURI, N. . Arsênio em solos do Cerrado. In: 25. **Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas**, Rio de Janeiro, 2002.

PANTSAR-KALLIO, M, MANNINEN, P.K.G. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. **The Science of the Total Environment**. 204, 193-200, 1997.

PATACA,L.C.M, BORTOLETO,G.G, BUENO, M.I.M.S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de RX por energia dispersiva . **Química Nova**, 28(4)579-582, 2005.

PENROSE, W.R. Arsenic in the marine and aquatic environments: analysis, occurrence and significance. **CRC Crit Rev. Environ. Control**, 4, 465-482, 1974.

PIERECE, M.L., MOORE,C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron oxyhydroxide. **Water Res.**, 16, 1247-1253, 1982.

PRIETO, G. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). **J. Geochem. Explor.**, 64:215-222, 1998.

Stummeyer, J.; Harazin, B.; Wippermann, T.; **Fresenius J. Anal. Chem.** 1996, 354, 344

Schulze, D.G. A introduction to soil mineralogy. P 1-34, In: Dixon and S.B. Weed(ed). **Minerals in soil environments**. SSSA, Madison, WI. 1989

Schwertmann,V., Taylor, R.M. Iron oxides. P. 379-437, In: Dixon and S.B. Weed(ed). **Minerals in soil environments**. SSSA, Madison, WI. 1989

Smith, E.; Naidu, R, Alston,A.M. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils. II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. **Journal of Environmental Quality**. 31, 557-563.

SHU, W.S.; YE, Z.H.; LAN, C.Y.; ZHANG, Z.Q. & WONG, M.H. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. **Environ. Inter.**, 26:389-394, 2001.

U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 2005. **National Soil Survey Handbook**, title 430-VI. [Online] Available: <http://soils.usda.gov/technical/handbook/> .

United States EPA. Method 3050B, SW-846. **Test methods for evaluating solid wast physical/chemical methods**, 3rd Ed. 1995

Xu, H., Allard, B., Grimvall, A. 1991. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. **Water Air Soil Pollut.**, 57-58, 269-278.