



SORÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO EM SOLOS CONTAMINADOS

GIOVANA M. **TORINA**¹; CLEIDE A. **ABREU**²; MARIANA **CANTONI**³

Nº 12128

RESUMO

O arsênio (As) é altamente tóxico aos seres humanos, sendo as plantas uma das principais rotas de contaminação. O conhecimento da mobilidade e da quantidade de As retido ao solo é importante em práticas de recuperação de áreas contaminadas. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a capacidade máxima de sorção de As (CMS), distribuição do As nos diferentes “pools” do solo e a influência do pH (3,5 e 7,5). Foi utilizado os solos Neossolo Quartzarênico (RQ) e o Latossolo Vermelho Férrico (LVf) que tiveram seus pHs ajustados com HNO₃ ou CaCO₃. A CMS foi determinada usando o modelo de Langmuir, e para a extração sequencial seletiva (ESS) empregou-se o método de Wenzel et. al (2001). O LVf apresentou uma maior CMS do que o RQ, devido ao fato do LVf possuir maior teor de argila, pois o arsenato é sorvido ao solo principalmente na fração argila. O RQ apresentou porcentagens maiores de As nas primeiras frações do solo (ligações fracas), pois a capacidade do solo RQ de adsorver As é menor. Entretanto, no LVf a maior parte do As estava retido fortemente nas frações residual e dos oxihidróxidos de Fe e Al cristalinos e amorfos. Conclui-se que a CMS e a distribuição de As depende do teor de argila do solo, pH mais alto no solo apresenta As mais disponível portanto maior risco adverso ao meio ambiente, pH mais ácido apresenta menor As disponível para o solo e as plantas.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. Ambiental, PUC, Campinas-SP, giovana.torina@gmail.com.

² Orientadora: Pesquisadora, Centro de Solos e Recursos Ambientais/IAC, Campinas-SP.

³ Colaborador: Doutoranda, Centro de Solos e Recursos Ambientais/IAC, Campinas-SP.



ABSTRACT

Arsenic (As) is highly toxic to humans, the plants are one of the main routes of contamination. Knowledge of mobility and the amount of the retained soil is important in practical recovery of contaminated areas. The objectives in this project were to evaluate the sorption capacity of As, distribution of the different "pools" of soil and the influence pH (3.5 and 7.5). It was used samples of Neossolo Quartzarênico (RQ) and ferric Red Latosol (LVF) that had their pHs adjusted with HNO_3 and CaCO_3 . The sorption capacity was determined using the Langmuir model, the selective sequential extraction (SSE) was made using the method of Wenzel et. al (2001) and the determination was made in ICP OES. The LVF had a higher sorption capacity than the RQ, because the LVF has higher clay content, because the arsenate is sorbed to the soil mainly in the clay fraction. RQ showed higher percentages in the first fractions of the soil (weak bonds), since the soil's ability to adsorb As is smaller. However, LVF presented most of the As retained in the strongest fractions, residual and oxyhydroxides of Al and Fe crystalline and amorphous. Thus, it is concluded that sorption capacity of As and distribution of the depends on the clay soil, higher pH in the soil has the most available As becoming a higher risk to the environment, the more acid pH he soil have less available is the As for the soil and plants.

INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é muito conhecido pelo seu alto potencial de toxicidade às plantas, animais e ao homem e, por isso, desde 1997 é o primeiro elemento químico na lista de prioridades de substâncias tóxicas da Agência Americana de Substâncias Tóxicas e Registros de Doença (ATSDR, 2007). O número de pessoas que vivem em áreas onde a água e o solo estão contaminados por As é grande, ultrapassando 36 milhões em todo o mundo. Em geral, o As está presente naturalmente nos solos em baixas concentrações, porém o fato de que a ingestão, mesmo de pequenas quantidades, pode ser fatal ao homem justifica a importância da quantificação exata e precisa do As (ATSDR, 2007; Cantoni, 2010).

As principais fontes de contaminação de As são a queima de combustíveis fósseis, fertilizantes orgânicos e inorgânicos e pesticidas. A queima de combustíveis fósseis representa em torno de 61% do total de emissões atmosféricas e adicionam cerca de 120 mil toneladas de As por ano aos ecossistemas terrestres e aquáticos (Nriagu, 1989). O uso indiscriminado de pesticida com As durante meados de 1900 levou a uma extensa contaminação mundial dos solos. Contaminações com excesso

de 1000 mg kg⁻¹ de As foram registradas em países como Austrália, Estados Unidos e África (Smith, 1998).

No Brasil, as áreas com altos teores de As em solo concentram-se, principalmente, onde há a ação antrópica, destacando-se a atividade de mineração na região do quadrilátero ferrífero em Minas Gerais (Borba et al., 2004). No Estado de São Paulo destaca-se uma área residencial, vizinha a uma indústria de pesticida, no município de Paulínia (Guerreiro e Vassilieff, 2001) e o Vale do Ribeira. Uma vez que, existem inúmeras fontes de contaminação e algumas áreas contaminadas com As no Brasil, faz-se necessário quantificar e qualificar o risco ecológico adverso e o impacto do contaminante à vida humana e ao ambiente.

No solo há um predomínio das formas inorgânicas As(III) e As(V). A ordem de toxicidade é arsenito (AsO₃⁻³) > arsenato (AsO₄⁻³) > organoarsênicos (Adriano, 2001). Em condições aeróbicas ou oxidantes, o As (V, AsO₄⁻³) é a espécie predominante no solo (Deuel et al. 1972). Sendo assim, o conhecimento do comportamento do arsenato no solo ajuda a compreender e a prever a sua concentração presente na solução do solo e que pode estar disponível às raízes das plantas ou suscetível à lixiviação. A disponibilidade do arsenato (sorvato) é fortemente afetada pelas reações que tem com o solo. Uma das reações é o processo de adsorção do arsenato no solo que é considerado um dos principais (Prasad, 1994). Muitos estudos de adsorção de arsenato são feitos usando minerais sintetizados e pouco se sabe sobre a sua adsorção em solos, que apresentam maior complexidade.

As isotermas de adsorção são modelos empíricos que consideram apenas a concentração do soluto na solução e a concentração do adsorvente retido no solo. O modelo de Langmuir permite determinar a capacidade máxima de sorção (CMS), uma vez que, considera que a quantidade adsorvida se torna constante, ou seja, a superfície do adsorvente torna-se saturada e alcança um máximo de adsorção (Tan, 1992).

Sendo a rota solo-planta-homem umas das principais rotas de contaminação aos seres humanos, torna-se importante estudar a capacidade de sorção no solo e a sua distribuição em diferentes “pools” do solo. Tais estudos possibilitam inferir sobre a solubilidade e a mobilidade de As no solo. Entretanto, há escassez de informação sobre a distribuição deste elemento em diferentes “pools” do solo, principalmente em solos brasileiros. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade máxima de sorção de As e a influência do pH na distribuição de As em diferentes “pools” do solo visando à caracterização do risco ecológico em áreas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizadas amostras coletadas na profundidade de 20 a 40 cm de Latossolo Vermelho Férrico (LVf), Campinas e Neossolo Quartzarênico (RQ) São Pedro. As amostras foram secadas e peneiradas em peneiras com malha de 2 mm. Os solos foram dopados com As empregando-se a dose referente à capacidade máxima de sorção. Foram determinados o pH em água, relação 1:2,5, e a granulometria pelo método da pipeta conforme Camargo et al. (1986). A capacidade de retenção de água foi determinada usando um lisímetro de vidro, contendo 100g de solo TFSA, adicionando-se água deionizada até o início do escoamento. Após, a massa de solo foi retirada e pesada, subtraído desta a massa inicial de solo, obtendo assim a capacidade máxima de retenção de água (Tabela 1).

TABELA 1 – Teor semitotal, granulometria e pH das amostras de solos contaminados.

Solo	Areia (g kg ⁻¹)	Silte (g kg ⁻¹)	Argila (g kg ⁻¹)	pH	70% CRA (mg kg ⁻¹)
LVf	239	95	666	5,4	158,20
RQ	931	10	59	5,0	158,20

Para a acidificação foram adicionados 0,02 mol kg⁻¹ H⁺ no solo RQ e no LVf 0,04 mol kg⁻¹ H⁺. Para as doses de CaCO₃ foram adicionados 3,8 g kg⁻¹ no RQ e no LVf 8,5 g kg⁻¹. Feito isso os solos foram incubados com a umidade mantida a 70% CRA, durante 48 dias.

Capacidade Máxima de Sorção

As doses de As aplicadas aos solos foram baseadas na capacidade máxima de sorção de As (CMS) de cada solo. O método utilizado para determinar a CMS foi baseado no trabalho de Campos et al. (2007). Pesaram-se 2,0 g da amostra de TFSA em tubos de centrífuga de 50 mL (previamente tarados) e adicionados 20 mL de solução de Na₂HAsO₄·7H₂O (0; 15; 25; 50; 100 e 200 mg L⁻¹) preparada em NaCl 15 mmol L⁻¹ e com pH ajustado a 5,5 (com HCl ou NaOH). A mistura solo-solução foi submetida à agitação durante 24 h. Seguidamente, os tubos foram colocados na centrífuga durante 15 min a 6.000 rpm. O As foi determinado no sobrenadante usando ICP-OES. O valor de As obtido em mg L⁻¹ foi denominado como concentração de equilíbrio (Ceq).

Depois de realizar as determinações, foi calculada a quantidade de As adsorvida por massa de solo (q), em seguida, foram encontradas as equações que

dão origem as curvas de adsorção na isoterma de Langmuir e calculado os coeficientes dos modelos. O coeficiente K da equação de Langmuir e a CMS foram obtidas colocando-se num gráfico de dispersão os valores das concentrações de equilíbrio (C_{eq}) no eixo X e os valores das C_{eq} divididas pelas quantidades de sorvato adsorvida por massa de solo (q) no eixo Y. A equação da reta obtida neste gráfico fornece informações necessárias se obter os coeficientes linearizados, uma vez que:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{\text{Adsorção máxima} * K} + \frac{1 * C_{eq}}{\text{Adsorção máxima}} \xrightarrow{\text{correspondentes}} y = a + bx$$

Logo,

$$y = \frac{C_{eq}}{q}; \quad a = \frac{1}{\text{Adsorção máxima} * K}; \quad b = \frac{1}{\text{Adsorção máxima}}$$

Onde, $C_{eq} = \text{mg L}^{-1}$; $q = \text{mg kg}^{-1}$.

Feito isso, os solos foram dopados à capacidade máxima de sorção e mantidos incubados a 70% da capacidade de retenção de água (Tabela 2) mediante pesagem diária.

Extração Semi-Total

Para a extração do teor semi-total com água régia pesaram-se 2 g de cada solo em um béquer de vidro e, depois, foram adicionados 20 ml de água régia, preparada no dia de uso. Em balão volumétrico de 250 ml foram adicionados 62,5 ml de HNO_3 e 187,5 ml de HCl usando uma proveta. Os béqueres foram colocados sob uma chapa aquecedora, temperatura inicial de 150° C. A temperatura da solução foi controlada com um termômetro no frasco com o branco.

Extração Sequencial Seletiva de Arsênio

Após os solos terem seus valores de pH corrigidos, de cada parcela foi coletada uma amostra para a quantificação do As nos vários “pools” do solo . O método empregado na ESS foi descrito por Wenzel et al. (2001) (Tabela 2), avaliando os seguintes “pools”: As-fracamente adsorvido; fortemente adsorvido; ligado aos oxihidróxidos de Fe e Al amorfos ou pouco cristalino; ligado aos oxihidróxidos de Fe e Al bem cristalizados e residual. O teor de As foi determinado em absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) pelo método ISO 20280: 2007 (ISO, 2007).

TABELA 2 – Procedimento que será usado na extração sequencial seletiva de As em solos contaminados.

Fração	Extrator	Condições	Solo:Solução	Lavagem
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 mol L ⁻¹	4 h agitação, 20°C	1:25	
2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,05 mol L ⁻¹	16 h de agitação 20°C	1:25	
3	NH_4 -oxalato 0,02 mol L ⁻¹ , pH 3,25	4 horas de agitação no escuro a 20°C	1:25	NH_4 -oxalato 0,02 mol L ⁻¹ , pH 3,25. 1:12,5, agitação por 10 min no escuro
4	NH_4 -oxalato 0,02 mol L ⁻¹ , pH 3,25 + ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹ pH 3,25	30 min em banho maria a 96 °C		NH_4 -oxalato 0,02 mol L ⁻¹ , pH 3,25. 1:12,5, agitação por 10 min no escuro
5	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	microondas	1:50	

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capacidade Máxima de Sorção

Em ambos os solos o modelo de Langmuir estimou maiores valores de sorção que o observado (Figuras 3 e 4). O LVf (Figura 3) apresentou uma maior CMS do que o RQ (Figura 4), devido a sua maior superfície adsorptiva ditada pelo maior teor de argila (666 g kg⁻¹) em relação ao o RQ (59 g kg⁻¹). Segundo Berti e Jacobs, 1996; Chen e Harris, 1999 o arsenato é sorvido ao solo principalmente na fração argila.

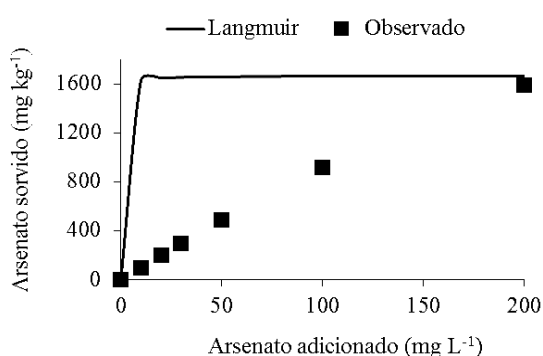


Figura 3 - Relação entre valores de arsênio sorvido: observado e segundo modelo de Langmuir, usando o solo Neossolo Quartzarênico (RQ).

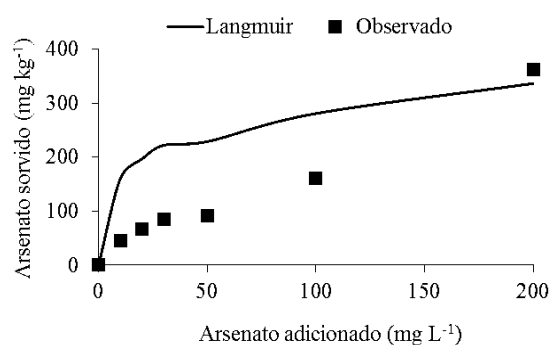


Figura 4 – Relação entre valores de arsênio sorvido: observado e segundo modelo de Langmuir, usando o solo Latosso Vermelho Férrico (LVf).

Os valores da CMS aqui encontrados ficaram abaixo dos valores médios obtidos por Campos et al. (2007) para Latossolos (2.013 mg kg⁻¹).

A linearização do RQ com dose até 200 mg L⁻¹ teve um baixo coeficiente de

determinação (R^2) (Tabela 8). Isso mostra que para obter uma boa linearidade para este solo as doses aplicadas precisam ser mais baixas. Baseando-se no coeficiente K verifica-se que o LVf apresentou maior afinidade com As (Tabela 3).

Tabela 3 – Estimativa da equação linearizada, R^2 , K e capacidade máxima de sorção (CMS) obtida na isoterma de Langmuir.

Solo	Equação Linearizada	R^2	CMS	K
RQ	$y = 0,0025x + 0,1699$	0,55	400	0,02
LVf	$y = 0,0006x + 0,0014$	0,98	1.600	0,43

Extração Sequencial Seletiva de Arsênio em solos contaminados

O solo RQ apresentou menores teores de As se comparados com os do solo LVf (Tabela 4).

Tabela 4 – Extração sequencial seletiva de As em solos contaminados.

Solo	pH	Fração*					Soma	Teor Semi Total Médio	Erro
		1	2	3	4	5			
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
RQ	3,5	102 a	123 c	122 bc	40 a	4 a	392		
	solo	110 a	143 b	129 b	26 b	0 b	409	381	8,20
	7,5	162 a	160 a	96 c	25 b	0 b	443		
LVf	3,5	97 b	505 b	393 a	164 a	298 a	1458		
	solo	192 a	602 a	351 a	113 b	230 b	1488	1474	0,82
	7,5	181 a	679 a	358 a	108 b	192 c	1518		

*Fração 1: As fracamente adsorvido; fração 2: As fortemente adsorvido; fração 3 As adsorvido a oxihidróxidos de Fe e Al amorfo; fração 4: As adsorvido a oxihidróxidos de Fe e Al cristalino; fração 5: As residual. [†] s: desvio padrão da amostra.

O solo RQ apresentou porcentagens maiores de As nas primeiras frações do solo (Figura 3). Esses resultados sugerem que o As está mais disponível no RQ, pois a capacidade desse solo em adsorver As é menor. Então, nesta situação há maior probabilidade do As entrar na cadeia alimentar, via planta, já que ele está no solo em uma forma mais prontamente disponível para as plantas. A maior porcentagem de As na fração fracamente adsorvida no solo RQ significa também alto risco ambiental, pois a probabilidade do As ser lixiviado e contaminar o lençol freático é muito maior. O LVf que possui maior capacidade máxima de sorção apresentou menor porcentagem de As nas primeiras frações do solo e maior nas frações residual e dos oxihidróxidos de Fe e Al cristalinos e amorfos concordando com a literatura, onde o As está

predominantemente retido na fração fortemente retido na maioria dos solos (Gonzaga et al., 2006; Nóvoa-Muñoz et al., 2007; Buanuam e Wenrich, 2010). Isto se deve ao fato que em condições aeróbicas ou oxidantes, o arsenato (H_2AsO_4^-) é a espécie predominante no solo (Deuel et al. 1972) e possui alta afinidade com oxihidróxidos de Fe e Al, cuja reação é a adsorção específica.

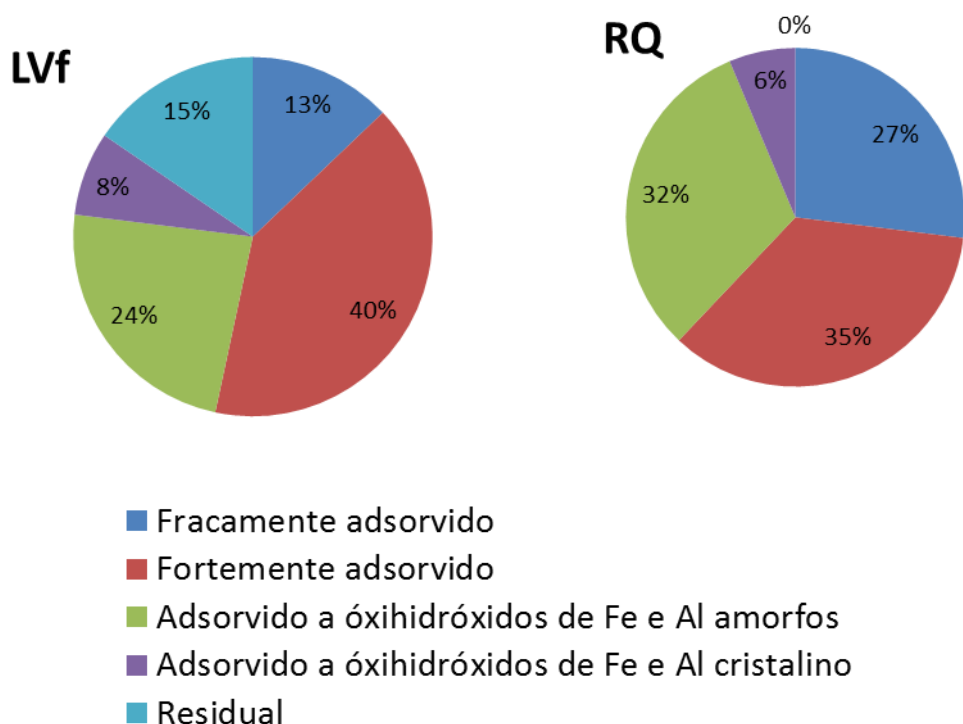


Figura 3 – Distribuição de As em solos contaminados.

No que se refere à acidificação do solo os resultados mostraram que a essa aumentou a quantidade de As ligada as frações residual e fração adsorvido a oxihidróxidos de Fe e Al cristalino nos dois solos avaliados (Figura 4). Na fração adsorvido a oxihidróxido de Fe Al amorfos não houve influência do pH em ambos os solos. Valores de pH, próximos ao neutro aumentou a quantidade de As ligado na fração fortemente adsorvido em ambos os solos e somente no LVf que o aumento do pH acarretou aumento de As ligado a fração fracamente adsorvido.

O As presente no solo está na forma de arsenato (H_2AsO_4^-) e, assim como os minerais de cargas variáveis Fe e Al (cristalinos e amorfos), sofrem influência do pH. O solo mais ácido permite uma relação de atração entre os minerais e o arsenato, o que torna o As mais retido. Entretanto um pH mais alto deixa a relação minerais e arsenato sobre influência de cargas negativas por ambos os lados, repulsão, acarretando na maior disponibilidade de As para o solo e a planta.

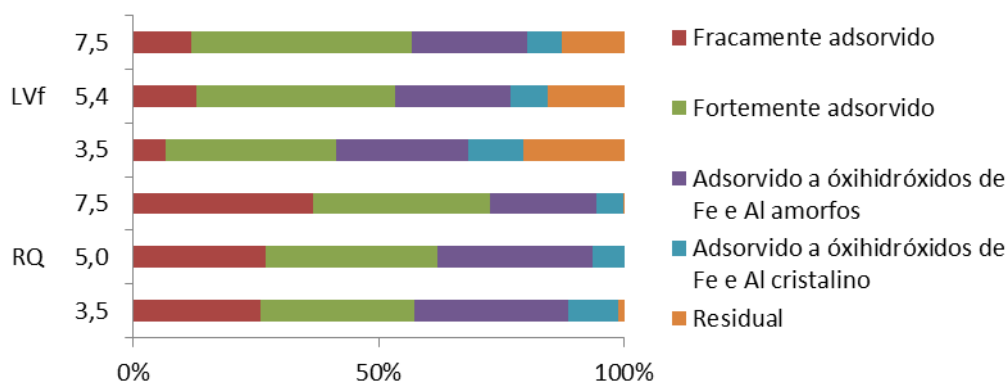


Figura 4 – Distribuição de As em solos contaminados.

CONCLUSÃO

- 1 – A capacidade máxima de sorção e a afinidade de As depende do teor de argila do solo;
- 2 – A valores de pH próximos a neutralidade há maior risco adverso do As no meio ambiente;
- 3 – O pH mais ácido apresenta menor As disponível para o solo e as plantas;
- 4 – A distribuição de As no solo é dependente dos atributos do solo.

REFERÊNCIA

- ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2º ed. Springer, 2001.
- ATSDR **Toxicological Profile for Arsenic**. U.S.Department of Health and Human Services/public Health Service/Agency for Toxic, Substances and Disease Registry, 2007.
- BUANUAM, J.; WENNRICH, R. **Dynamic flow-through sequential extraction for assessment of fractional transformation and inter-element associations of arsenic in stabilized soil and sludge**. Journal of Hazardous Materials, v.184, 2010.
- CANTONI, M.; **Arsênio em solos do estado de São Paulo: método analítico, Concentração de base e sorção**. Instituto Agrônômico de Campinas. Campinas, 2010.
- CAMARGO, O.A. DE; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S.; **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas**. Instituto Agrônômico de Campinas, Boletim Técnico, 1986.



- CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. S. M.; CURI, N. **Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 31, 2007.
- DEUEL, L. E.; SWOBODA, A. R. **Arsenic solubility in reduced environment**. Proceedings - Soil Science Society of America, Madison, v. 36, 1972.
- GONZAGA, M.I.S.; SANTOS, J.A.G.; MA, L.Q. Arsenic chemistry in the rhizosphere of *Pteris vittata* L. and *Nephrolepis exaltata* L. Environmental Pollution, v.143, 2006.
- GUERREIRO, C. R.; VASSILIEFF, I. 1º Relatório da Avaliação do Impacto na Saúde dos Moradores do Recanto dos Pássaros, referente à contaminação ambiental do antigo site Shell- Química Municipal de Paulínia – SP-BR. Prefeitura Municipal de Paulínia, Secretaria da Saúde, Vigilância à saúde. 2001. Disponível em: <http://sites.uol.com.br/acpo94/SSPaulinia.html>
- ISO. INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION. Soil quality—Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry. ISO 20280: 2007(E), 1th ed., Switzerland, 2007.
- Kabata e Mukherjee, 2007
- NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; QUEIJEIRO, J. M.G.; BLANCO-WARD, D.; ÁLVAREZ-OLLEROS, C.; GARCÍA-RODEJA, E.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. **Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure**. Science of the Total Environment, v.378, 2007.
- NRIAGU, J.O. **A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals**. Nature, v.338, 1989.
- PRASAD, G. Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. Department of Applied Chemistry, Banaras Hindu University, India. 1994.
- TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. New York, Marcel Dekker, 2 ed., 1992.
- WENZEL, W.W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D.C. **Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure**. Analytical Chimica Acta, v.436, 2001.