

DANIELA MIRANDA DE LIMA

**ARSENIC BIOGEOCHEMISTRY IN CONTAMINATED SOILS FROM  
MINING SITES AT MINAS GERAIS STATE, BRAZIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2008

## RESUMO

LIMA, Daniela Miranda de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Setembro de 2008. **Biogeoquímica do arsênio em solos contaminados de áreas de mineração do Estado de Minas Gerais, Brasil.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientadores: Rosane Maria de Aguiar Euclides e Walter Antônio Pereira Abrahão.

O arsênio é um elemento reconhecidamente tóxico e carcinogênico, mesmo quando presente em concentrações relativamente baixas, que tem afetado milhões de pessoas em diversas partes do mundo. Por esta razão, vários países têm incentivado o desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao comportamento ambiental do As. Atualmente há preocupação em compreender os processos que controlam a mobilidade do arsênio em áreas contaminadas. O conhecimento de aspectos relacionados ao transporte, adsorção, oxirredução e biotransformação do arsênio em solos, sedimentos e recursos hídricos é fundamental para o manejo adequado e mitigação dos riscos gerais relacionados com a contaminação por arsênio. Algumas espécies de microalgas são capazes de se desenvolver, absorver e bioacumular compostos de arsênio em meio contaminado. Considera-se que estes microorganismos utilizam a metilação do arsênio como mecanismo de detoxificação do meio onde crescem. A metilação é considerada um mecanismo de descontaminação ambiental, porque, em geral, as formas inorgânicas de arsênio são mais tóxicas do que as orgânicas e também o arsenito é potencialmente mais móvel que outras espécies de arsênio. Desta forma, o propósito geral deste estudo foi gerar conhecimento científico para melhorar a compreensão acerca do ciclo biogeoquímico do arsênio em águas e solos contaminados de regiões tropicais. Em vista do exposto, a pesquisa foi conduzida em três experimentos. No primeiro, algumas espécies de microalgas foram isoladas de amostras de solos contaminados por As provenientes

de áreas impactadas pela atividade de mineração do ouro em Minas Gerais, Brasil . Foi avaliado o potencial de bioacumulação do arsênio de três gêneros: *Chlorella* sp., *Ankistrodesmus* sp. e *Nostoc* (*Nostoc* cf. *calcicola* and *Nostoc muscorum*) em meio contendo alta concentração deste elemento. Em uma segunda etapa, foi avaliada a dinâmica de espécies solúveis de As nos mesmos solos do primeiro experimento a fim de investigar a presença de compostos metilados sob condições anaeróbicas. No terceiro experimento, foi avaliada a biotransformação de diferentes espécies de arsênio por *Chlorella* sp. e *Nostoc* cf. *calcicola*. O crescimento das microalgas foi afetado pela adição de quantidades crescentes de arsenato, embora o decréscimo no conteúdo de clorofila "a" não tenha sido tão drástico. As clorofitas apresentaram maior produção de biomassa e tolerância ao As do que as cianófitas, mas todos os gêneros foram capazes de acumular o arsênio do meio. A bioacumulação aumentou com o aumento da concentração de arsênio no meio, chegando a 13% do arsênio adicionado ao meio de cultivo pela *Chlorella* sp. and *Ankistrodesmus* sp. e 5.6 % pela *Nostoc* cf. *calcicola* and *N. muscorum*. A incubação anaeróbica proporcionou condições para a mobilização do As, Fe e Mn por meio da dissolução reductiva. O arsenito foi a principal espécie de As mobilizada durante todo o período experimental. A mobilização de As variou entre amostras, dependendo do teor de As total e da relação óxidos de ferro amorfos/óxidos de Fe bem cristalizados ( $Fe_0/Fe_d$ ) nos solos. A liberação do As das amostras provenientes da Formação Paracatu (PF) e Sequência Riacho dos Machados (RMS) aumentou até 12 – 20 dias após incubação com subsequente decréscimo. Nas amostras do solo de Santa Bárbara (SB), o As liberado aumentou até o final do período experimental. Uma concentração extremamente alta de As foi liberada das amostras provenientes de Nova Lima (NL), cerca de  $6,6 \text{ mg L}^{-1}$ , na condição de escuro. O arsênio liberado em todas as amostras foi maior que o limite para água potável recomendado pela OMS. As microalgas *Chlorella* sp. e *Nostoc* cf. *calcicola* foram capazes de bioacumular diferentes formas de arsênio, entretanto não foram detectadas mudanças significativas nas espécies de As adicionadas ao meio. Apenas uma parte do arsenito adicionado foi oxidada para arsenato. A *Chlorella* sp. foi mais eficiente em bioacumular o arsênio do que a *Nostoc* cf. *calcicola*. A clorófita acumulou, em média,  $2726 \mu\text{g g}^{-1}$ , ao passo que a cianófita acumulou  $1832 \mu\text{g g}^{-1}$ , na presença de espécies inorgânicas. As espécies metiladas foram menos tóxicas e menos bioacumuladas do que o arsenato, o qual por sua vez foi menos tóxico e mais bioacumulado do que o arsenito. Apesar da

biometilação não ter sido detectada nas condições experimentais utilizadas, as quantidades de As bioacumuladas pelas microalgas foram suficientemente altas para considerar as clorófitas e cianófitas estudadas como bioindicadores e para fins de remediação de áreas contaminadas por As.

#### ABSTRACT

USMA, Claudio M. de S. 2006. *Microalgas Isoladas de Áreas Contaminadas por Arsenato em São Paulo: Acumulação de contaminantes em condições de cultivo em meios líquidos e sólidos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Minas Gerais. 100 páginas. Orientador: Prof. Dr. Roberto de Aguiar. Trabalho de Conclusão de Curso.

Abstract. It is known that arsenic is a highly toxic substance. However, the amount of arsenic in the environment is not high enough to cause health problems in people worldwide. For this reason, several countries have started to monitor arsenic in an environmental behavior. Currently, there is considerable concern on the processes that control arsenic mobility in contaminated sites. A fundamental understanding of the transport, adsorption, redox reactions and the transformation of arsenic in soils, sediments and water systems is essential to evaluate the control mechanisms related to arsenic contamination. Some fungi and microorganisms are able to grow, take up and bioaccumulate arsenic compounds from contaminated medium. These microorganisms are thought to use the As biotransformation pathway to detoxify their surroundings. Methylation is considered a detoxification mechanism since, in general, however, it is more toxic than original ions and As (III) is potentially more mobile and toxic than As (V). Therefore, the purpose of this study was to provide scientific knowledge to improve the understanding about arsenic biogeochemistry in arsenic-rich soils from tropical areas. In view of that, we divided this research in three experimental assays. At the first one, we isolated microalgae from arsenic-rich soils collected surrounding gold-mining areas in Minas Gerais State, Brazil. It was evaluated the potential of these genera (*Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp. and *Nostoc*) (*Nostoc* sp. *microcystis* var. *microcystis*) to

## ABSTRACT

LIMA, Daniela Miranda de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2008. **Arsenic biogeochemistry in contaminated soils from mining sites at Minas Gerais state, Brazil.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-advisers: Rosane Maria de Aguiar Euclides and Walter Antônio Pereira Abrahão.

Arsenic is known as a toxic and carcinogenic element that presents high toxicity at relatively low concentration and affects millions of people worldwide. For this reason, several countries have claimed for studies related to its environmental behavior. Currently, there is considerable concern on the processes that control arsenic mobility in contaminated sites. A fundamental understanding of the transport, adsorption, redox reactions and biotransformation of arsenic in soils, sediments and water systems is warranted to manage and mitigate the overall risks related to arsenic contamination. Some algae and cyanobacteria are able to grow, take up and bioaccumulate arsenic compounds from contaminated medium. These microorganisms are thought to use the As methylation mechanism to detoxify their surroundings. Methylation is considered a detoxification mechanism since, in general, inorganic forms are more toxic than organic ones and As (III) is potentially more mobile and toxic than As (V). Therefore, the purpose of this study was to provide scientific knowledge to improve the understanding about arsenic biogeochemistry in arsenic-rich soils from tropical areas. In view of that, we divided this research in three experimental essays. At the first one, we isolated microalgae from arsenic-rich soils collected surrounding gold-mining areas in Minas Gerais State, Brazil. It was evaluated the potential of three genera: *Chlorella* sp., *Ankistrodesmus* sp. and *Nostoc* (*Nostoc* cf. *caldicola* and *Nostoc muscorum*) for

arsenic bioaccumulation in medium with high arsenic concentration. In the second stage; we evaluated the dynamics of soluble As species on that soils in order to investigate the presence of methylated As compounds under anaerobic conditions. In the third experiment, we assessed the dynamics of As biotransformation by *Chlorella* sp. and *Nostoc* cf. *caldicola* from different As species. Growth of the microalgae was affected by the addition of increasing amounts of arsenate, although the decrease in chlorophyll **a** contents was not so drastic. The chlorophyte microalgae showed higher biomass production and tolerance to arsenic exposure than cyanophyte, but all genera were able to accumulate arsenic from the medium. Bioaccumulation increased as the As concentration increased in the medium, reaching up to 13% of the As added in *Chlorella* sp. and *Ankistrodesmus* sp. medium and up to 5.6 % for *Nostoc caldicola* and *N. muscorum*. Anaerobic incubation provided conditions for As, Fe and Mn mobilization through reductive dissolution. Arsenite As(III) was the main species observed overall experimental period. As released varied among samples depending on the initial contents of As and the poorly/well crystallized iron oxides ratio ( $Fe_o/Fe_d$ ) in the soil. The arsenic released from the PF and RMS samples increased until 12 – 20 days after incubation with subsequent decrease. The As dissolved from samples of the Santa Barbara (SB) site increased overall the experimental period. Extremely high arsenic concentration was released from the Nova Lima samples (NL), almost  $6.6 \text{ mg L}^{-1}$ , under dark condition. As released from all samples were greater than the limit for drinking water as recommended by WHO. Microalgae *Chlorella* sp. and *Nostoc* cf. *caldicola* were able to bioaccumulate As from different sources, but there was no significant changes in the arsenic species supplied to medium. Only a part of the added arsenite was oxidized to arsenate. *Chlorella* sp. was more efficient in arsenic bioaccumulation than *Nostoc* cf. *caldicola*. The chlorophyte accumulated in average  $2726 \mu\text{g g}^{-1}$  of As while the cyanophyte accumulated  $1832 \mu\text{g g}^{-1}$  in presence of inorganic arsenic species. Methylated species were less toxic and are less bioaccumulated than arsenate, which in turn was less toxic and more bioaccumulated than arsenite. In spite of not detecting biomethylation under our experimental conditions, the amounts of As bioaccumulated by microalgae are high enough to consider those chlorophyte and cyanophyte species for bioindication and remediation purposes in areas contaminated by As.