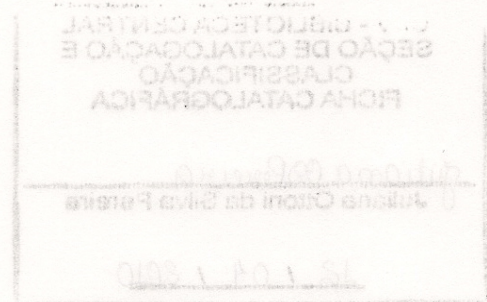


IGOR RODRIGUES DE ASSIS

**ADSORÇÃO E DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM SOLOS
COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS**

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
2010



**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A848a
2010

Assis, Igor Rodrigues de, 1980-
Adsorção e disponibilidade de arsênio em solos com
diferentes composições mineralógicas / Igor Rodrigues de
Assis. – Viçosa, MG, 2010.
ix, 73f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Luiz Eduardo Dias.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Análise. 2. Solos - Teor de arsênio. 3. Solos -
Poluição. 4. Arsênio. 5. Arsênio - Análise. 6. Arsênio -
Adsorção. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

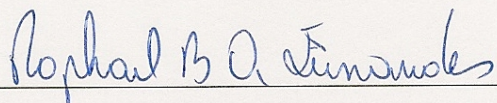
CDD 22.ed. 631.41

IGOR RODRIGUES DE ASSIS

**ADSORÇÃO E DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM SOLOS COM
DIFERENTES COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS**

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*.

APROVADA: 03 de fevereiro de 2010



Prof. Raphael B. A. Fernandes

(Co-orientador)

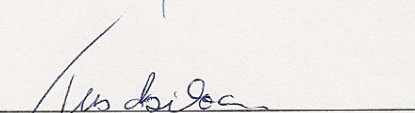


Prof. Walter A. P. Abrahão

(Co-orientador)



Profª. Rosane M. de Aguiar Euclides



Dr. Juscimar da Silva



Prof. Luiz Eduardo Dias

(Orientador)

À minha mãe Elaine

*Aos meus irmãos Tiago, Felipe,
Giovani, Victor e Ana Laura.*

Aos meus tios Paulo e Magda

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua presença em minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro para condução do projeto de pesquisa.

Ao professor orientador Luiz Eduardo Dias, pela amizade, pela paciência e pela dedicação na realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Solos da UFV, pelos ensinamentos. Em especial, aos professores Jaime Wilson V. de Mello, Walter Antônio P. Abrahão, Raphael B. A. Fernandes, Victor Hugo Alvarez V. e Hugo Alberto Ruiz pelas constantes ajudas no decorrer desta jornada.

Às funcionárias Luciana, Carla e Sônia, pela atenção em todas as horas.

Ao grande amigo Emerson Silva Ribeiro Jr., pelas valiosas dicas, ensinamentos e apoio, principalmente confiando sempre em meu trabalho.

Aos amigos João Duarte Jr., Silmara Costa Silva, Renato Welmer Veloso, Juscimar da Silva, Henrique de Sá Paye, Sinara Zoppelaro, André Santos, Enrique Combatt, Caetano Tedeschi, Rafael Sartori, Sophia Vieira, Douglas Santiago, Leonardo Rubatino, pelas valiosas ajudas na condução deste trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos, em especial ao Carlos Fonseca, Cláudio Brustolini, Fabinho, Jorge Orlando, Carlos Alves, Janílson Rocha, José Francisco e Geraldo Robésio, pelas ajudas e principalmente pela amizade.

À Lorena Abdalla e aos amigos de república, Frederico Cássio M. Martins e Igor Lage, pelo excelente convívio e pelas diversas trocas de conhecimento.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

IGOR RODRIGUES DE ASSIS, filho de Márcio Mário de Assis e Elaine Rodrigues Pinto, nasceu em 22 de janeiro de 1980, na cidade de Araxá, Minas Gerais.

Em 2000, iniciou o Curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em 2005. Foi bolsista de iniciação científica e monitor da disciplina construções rurais.

Em março de 2005, iniciou o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em 29 de setembro de 2006.

Em outubro de 2006, iniciou o Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 03 de fevereiro de 2010.

SUMÁRIO

| | página |
|---|--------|
| RESUMO | vi |
| ABSTRACT | viii |
| INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| OBJETIVOS GERAIS | 3 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| REVISÃO DE LITERATURA | 4 |
| 1. Arsênio | 4 |
| 2. Adsorção de arsênio pelo solo | 5 |
| 3. Uso de extratores químicos para avaliar a disponibilidade de As nos solos | 8 |
| 4. Literatura citada | 11 |
| | |
| CAPÍTULO 1. Adsorção de Arsênio em Solos com Diferentes Composições Mineralógicas | 15 |
| Resumo | 15 |
| Abstract | 16 |
| 1. Introdução | 17 |
| 2. Material e Métodos | 18 |
| 2.1. Amostras de solo | 18 |
| 2.2. Caracterização das amostras | 18 |
| 2.3. Isotermas de Adsorção | 19 |
| 3. Resultados e Discussão | 20 |
| 3.1. Caracterização das amostras | 20 |
| 3.2. Caracterização mineralógica dos solos | 25 |
| 3.3. Adsorção de arsênio | 32 |
| 4. Conclusões | 40 |
| 5. Literatura citada | 41 |
| | |
| CAPÍTULO 2. Avaliação da disponibilidade de arsênio em solos com diferentes composições mineralógicas | 46 |
| Resumo | 46 |
| Abstract | 47 |
| 1. Introdução | 48 |
| 2. Material e Métodos | 50 |
| 2.1. Amostragem e caracterização dos solos | 50 |
| 2.2. Experimento em casa de vegetação | 50 |
| 2.3. Extratores químicos | 52 |
| 2.4. Análises estatísticas | 52 |
| 3. Resultados e Discussão | 53 |
| 3.1. Avaliação dos extratores químicos | 53 |
| 3.2. Arsênio na planta | 59 |
| 4. Conclusões | 62 |
| 5. Literatura Citada | 64 |
| | |
| ANEXO | |
| 1. Metodologias para extração de teores disponíveis | 68 |
| 2. Teores médios disponíveis com os diferentes extratores | 73 |

RESUMO

ASSIS, Igor Rodrigues de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2010.
Adsorção e disponibilidade de arsênio em solos com diferentes composições mineralógicas. Orientador: Luiz Eduardo Dias. Co-orientadores: Jaime Wilson Vargas de Mello, Walter Antônio Pereira Abrahão e Raphael Bragança Alves Fernandes.

A presença de metais pesados e metalóides tóxicos nas diferentes esferas (ar, água, solo, etc.) tem causado constante preocupação no âmbito da saúde pública e ambiental. O arsênio (As) é um metalóide com grande potencial de toxicidade e seu teor médio global em solos não contaminados é de 5 a 6 mg kg⁻¹. No entanto, características físicas, químicas e mineralógicas do solo governam sua mobilidade e transferência para a cadeia trófica. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a adsorção de As e avaliar diferentes extratores químicos quanto à capacidade de prever a disponibilidade de As em solos com diferentes composições mineralógicas. Foram selecionados cinco solos, sendo três Latossolos, um Argissolo e um Cambissolo. Estes solos, com textura variando de argilosa a muito argilosa, receberam aplicação de cinco doses de As que variaram de 0 a 1.060 mg dm⁻³. As doses aplicadas foram equivalentes a 0; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 vezes a capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs). Os solos foram cultivados com Sorgo (*Sorghum bicolor*) e Crotalária (*Crotalaria spectabilis*). Estas espécies foram selecionadas buscando-se contrastar espécie sensível com espécie tolerante ao As, sendo o sorgo tolerante e a crotalária sensível. A disponibilidade de As no solo foi avaliada por meio de cinco extratores químicos: Mehlich 1, Mehlich 3, Ca(H₂PO₄)₂ (7,43 mmol L⁻¹ de Ca(H₂PO₄)₂ em ácido acético), DTPA e resina trocadora de ânions (AR 103-QDP). Amostras da fração argila de cada solo foram submetidas à análise de difração de Raios-X e análise termogravimétrica (ATG), possibilitando, juntamente com os dados da caracterização química, estimar a composição mineralógica dos solos. A capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) foi estimada com auxílio das isotermas de Langmuir. Antes do cultivo foi realizada correção do pH e aplicado As na forma de As₂O₃, devidamente preparado para se obter As exclusivamente de valência +5. Após um período de três meses de cultivo foi coletado todo o material vegetal existente em cada vaso (raiz, caule e folha) para determinação de biomassa produzida e dos teores de As (ICP-OES). Os solos apresentaram grande variação na proporção de argila, refletindo na CMAAs, que variou de 1,21 a 2,65 g kg⁻¹,

com valores superiores para os Latossolos. Houve também grande variação nas quantidades de hematita (Hm), goethita (Gt), gibbsita (Gb) e caulinita (Ct). A CMAAs correlacionou-se significativamente com as quantidades de Gb e Ct, sendo positiva para o primeiro mineral e negativa para o segundo. Os minerais Hm e Gt, isoladamente, não apresentaram correlação significativa, mas a soma destes minerais apresentou a melhor correlação com a CMAAs. No entanto, o atributo do solo que melhor prediz a CMAAs foi o Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato. Na avaliação dos extratores químicos para estimativa do As biodisponível, foi verificada correlação significativa entre o teor disponível pelos diferentes extratores e o conteúdo de As apenas para as plantas de sorgo. Para esta espécie, todos os extratores químicos apresentaram correlação significativa, sendo o maior coeficiente de correlação obtido com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e o menor com a resina. No entanto, o teor disponível de As pelos extratores DTPA e resina foram próximos a zero mesmo nas maiores doses de As aplicado, onde foram observados conteúdos expressivos de As na planta. Portanto, estes extratores não apresentaram capacidade preditiva da biodisponibilidade de As nos solos estudados. Ajustando as equações de regressão do teor disponível em função das doses aplicadas foi possível observar maior sensibilidade às diferenças químicas, físicas e mineralógicas dos solos pelo extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, possuindo portanto maior sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos. Assim, a capacidade preditiva da disponibilidade de As nos solos estudados segue a seguinte ordem decrescente: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{Mehlich 3} > \text{Mehlich 1}$. O teor total de As no solo que condicionou a redução de 50 % da produção de biomassa (T50) foi em média igual a 420 mg dm^{-3} para a crotalária e 634 mg dm^{-3} para o sorgo. Estes valores equivalem ao teor disponível pelo extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ de 29,05 e 51,27 mg dm^{-3} para a crotalária e o sorgo, respectivamente. Portanto, o teor disponível de As que leva a redução de 50 % da biomassa produzida representa aproximadamente 7,5 % do As total do solo. Isto mostra que a utilização de teores totais, adotado pela legislação brasileira, é bastante conservadora, prezando pelo princípio da precaução.

ABSTRACT

ASSIS, Igor Rodrigues de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2010.
Adsorption and availability of arsenic in soils with different mineralogical compositions. Adviser: Luiz Eduardo Dias. Co-advisers: Jaime Wilson Vargas de Mello, Walter Antônio Pereira Abrahão and Raphael Bragança Alves Fernandes.

Heavy metals and toxic metalloids presence in different environments (air, water, soil, etc.) have caused constant environmental and public health concern. Arsenic (As) is a metalloid with great toxicity potential and its overall concentrations on natural soils is about 5 to 6 mg kg⁻¹. However, physical, chemical and mineralogical soil characteristics play a fundamental role on As mobility and transfer to the food chain. The aim of this study was to characterize the adsorption of As and evaluate the potential of different chemical extractants to predict the As availability in soils with different mineralogical compositions. The experiment was set up using five soils type: three Latossols, one Argisol and one Cambisol, presenting clay or heavy clay texture. The soils received five doses of As, ranging from 0 to 1,060 mg dm⁻³, which was corresponding to 0, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.4 times the maximum adsorption capacity of As (CMAAs). The soils were cultivated with sorghum (*Sorghum bicolor*) and crotalaria (*Crotalaria spectabilis*). These species were selected trying to contrast the sensitive species with tolerant species to As. The available As in the soil was evaluated by five extractants: Mehlich 1, Mehlich 3, Ca(H₂PO₄)₂ (Ca(H₂PO₄)₂ 7.43 mmol L⁻¹ with acetic acid), DTPA and anion exchange resin (AR-103 QDP). Clay samples were submitted to X-ray diffraction and thermogravimetric (TGA) analysis, allowing, together with data from chemical characterization, to estimate the soil mineralogical composition. The CMAAs was estimated adjusting the data to the Langmuir isotherm. Before the cultivation, the soil pH's was adjusted to 5.5 and As applied in the form of As₂O₃, properly prepared to obtain exclusively +5 valence. Three months after the planting time, all plant material was collected (root, stem and leaf) for determination of biomass production and the As content (ICP-OES). The soils showed a large clay proportion, reflecting the CMAAs, which varied from 1.21 to 2.65 g kg⁻¹, with higher values belonging to Latossols. There was also wide variation in the amounts of hematite (Hm), goethite (Gt), gibbsite (Gb) and kaolinite (Ka). The CMAAs correlated significantly with the Gb and Ct amount, being positive for the first mineral and negative for the second. Hm and Gt minerals alone did not show significant correlation, however the

sum of these minerals showed the best correlation with CMAAs. The soil attribute that best predicts the CMAAs was the content of iron extracted by ditionite-citrate-bicarbonate. By assessing the chemical methods to estimate the available As, there was a significant correlation between the available content by different extractants and the As-sorghum content. For that plant, all the chemical extractants showed significant correlation, being the highest correlation coefficient obtained for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and the smallest for resin. The available As content by DTPA and resin, however, were close to zero even at the highest levels of As applied where expressive As contents were observed in the plant. Therefore, these extractants showed no ability to predict the soil available As. Adjusting regression equations between available As content and applied doses, greater sensitivity to different chemical, physical and mineralogical soil could be observed by the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extractor, having greater sensitivity to arsenate buffer capacity of the soils. Thus, the predictive ability of available As in the soils follows this order: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{Mehlich 3} > \text{Mehlich 1}$. The total As soil content that leads to a 50% of biomass reduction (T50) was about 420 mg dm^{-3} for crotalaria and 634 mg dm^{-3} for sorghum. These values correspond to the content available by $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extractor, 29.05 and 51.27 mg dm^{-3} for the crotalaria and sorghum, respectively. Therefore, available As content that leads to 50% of biomass reduction is approximately 7.5% of the total As in the soil. This shows that the use of total content, legislation adopted by Brazil, is very conservative, respecting the principle of precaution.

INTRODUÇÃO GERAL

O arsênio (As) é um elemento bastante estudado por diversos ramos da ciência por apresentar particularidades, tais como toxidez e dinâmica no ambiente (mobilidade, adsorção, etc.), que o distingue dos demais elementos químicos tóxicos. Graves problemas com este metaloide ocorreram na Índia e Bangladesh, onde milhares de pessoas foram intoxicadas, apresentando hiperqueratoses e desenvolvimento de cânceres. No entanto, diversos outros países apresentam risco de contaminação da população ao As, principalmente nas regiões de exploração de ouro, prata, cobre e carvão.

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR) classifica, a cada dois anos, as substâncias mais perigosas para a saúde humana e, desde 1997, o As é o primeiro desta lista. Isto mostra a importância e a necessidade de estudos envolvendo este elemento.

Além dos problemas relacionados à toxidez, o As possui comportamento diferenciado no ambiente, se comparado aos demais elementos também tóxicos. Por estar presente na forma de ânion, sua mobilidade no ambiente aumenta com o aumento do pH. O contrário ocorre com a maioria dos elementos traço tóxicos que se encontram na forma catiônica (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) e se tornam menos móveis com o aumento do pH. Além disso, muitos elementos tóxicos são imobilizados sob condições redutoras e o As se distingue por ser relativamente móvel nestas condições.

Mais recentemente, a maior preocupação acerca deste elemento refere-se à sua concentração em águas superficiais e subsuperficiais para consumo humano. Diante de evidências ecotoxicológicas e risco à saúde humana, em 1993, a Organização Mundial de Saúde reduziu o valor máximo aceitável de As na água destinada ao consumo humano de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$, em grande parte devido a seu poder carcinogênico e letal. Embora menos evidente, a contaminação do solo também preocupa, uma vez que o As pode entrar na cadeia trófica via absorção pelas plantas e, partículas de solo contaminado podem atingir corpos d'água, ou até mesmo serem assimiladas por inalação ou ingestão direta.

De modo geral, teores totais ou pseudototais são adotados como valores orientadores na legislação que trata da disposição de resíduos no solo em muitos países, inclusive no Brasil. Isto se deve, principalmente, a aplicação do princípio da precaução

e em parte, à complexidade dos processos envolvidos na avaliação dos teores biodisponíveis. Não obstante, as informações sobre teores biodisponíveis, mesmo que de caráter temporal, ou seja, mutável com o tempo, é de extrema importância na tomada de decisão quanto à recuperação ou reabilitação de áreas contaminadas.

O conhecimento das características dos solos que afetam sobremaneira o comportamento geoquímico do As neste sistema é um passo importante para entender o processo como um todo, permitindo avançar nos estudos envolvendo este elemento e auxiliar na evolução da legislação e no manejo de áreas contaminadas. Além disso, estudos sobre os métodos de determinação de As em solos necessitam de avaliação cuidadosa devido ao risco da exposição a este elemento.

Devido às similaridades de comportamento do P e do As no solo, acredita-se que alguns dos extratores utilizados para determinação da fração de P passível de ser absorvida pelas plantas podem também servir para quantificar a mesma fração disponível de As no solo. No entanto, não há consenso na utilização de um extrator para determinação de As disponível no solo. Há uma tendência de utilização dos extratores NaHCO_3 (pH 8,5) e Mehlich 3, porém não devidamente avaliados para solos com diferentes características físicas, químicas e mineralógicas.

Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a adsorção de As pelos principais minerais constituintes dos solos brasileiros e avaliar a eficiência de diferentes extratores químicos capazes de prever o As disponível no solo.

OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a adsorção de As e a eficiência de diferentes extratores químicos quanto à capacidade preditiva da disponibilidade de As em solos argilosos com diferentes composições mineralógicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Correlacionar a capacidade máxima de adsorção de arsênio com algumas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos.

Identificar extratores químicos que melhor se correlacionam com o conteúdo de As absorvido por plantas de sorgo e crotalária.

Avaliar a sensibilidade dos diferentes extratores químicos quanto à capacidade tampão de arsenato dos solos.

Definir os teores de As no solo que levam a redução de 50 % na produção de biomassa de sorgo e crotalária visando auxiliar planos de recuperação ambiental.

REVISÃO DE LITERATURA

1. Arsênio

O arsênio (As) é um elemento químico classificado como metalóide ou semi-metal. Participa de reações de oxi-redução, podendo apresentar cinco estados de valência (-3, -1, 0, +3 e +5). Embora sua eletronegatividade seja maior que a do nitrogênio (N) e similar a do fósforo (P), o As possui potencial de oxidação (capacidade de perder elétrons) maior que o N e o P, o que aumenta seu caráter catiônico. Possui apenas um isótopo estável (^{75}As) e é o 47º em abundância entre os 88 elementos de ocorrência natural (Vaughan, 2006).

Como é possível reações de oxidação ambiente, não é normalmente encontrado na forma elementar (As^0), sendo mais comumente encontrado nas formas de arsenato (As^{+5}) e arsenito (As^{+3}) (Simon et al., 1999). Sua toxicidade está diretamente relacionada a estes estados de oxidação, mostrando a importância dos estudos de especiação deste elemento. Segundo Abreu et al. (2002), o termo especiação, em geral, é empregado para indicar a distribuição dos elementos entre suas várias formas químicas e físicas e seus possíveis estados de oxidação. Essa distribuição, portanto, inclui íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução e na fase sólida mal cristalizada ou cristalina, que influenciam a reatividade, a mobilidade e a disponibilidade dos elementos. Outra característica importante deste elemento é que as formas inorgânicas de maneira geral são mais tóxicas que as formas orgânicas.

O As^{3+} é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As^{5+} . A maior mobilidade do As^{3+} pode ser explicada pela natureza de sua interação com a superfície coloidal do solo, onde realiza complexação superficial, enquanto que As^{5+} faz troca de ligante (Ladeira e Ciminelli, 2000). A diferença de mobilidade destes cátions é explicada pelo pKa dos respectivos ácidos, H_3AsO_3 igual a 9,2 e H_3AsO_4 igual a 2,2.

A principal fonte de As dos solos são as rochas. O teor médio de As nas rochas é de 2 mg kg^{-1} , com considerável variação entre diferentes tipos de materiais. Os minerais de As mais comuns são arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS), arsenieto (Na_3As , p.e.), enargita (Cu_3AsS_4), cobaltita (CoAsS) e proustita (Ag_3AsS_2) (Zhang e Selim, 2008).

O As é mobilizado de sua fonte primária através de uma combinação de processos naturais tais como reações de intemperismo, atividade biológica, emissões vulcânicas e também por atividades antropogênicas, como mineração e uso de produtos agropecuários. Em muitos países já é proibido seu uso em pesticidas, herbicidas e nos produtos para a conservação de madeira, onde eram largamente utilizados.

A concentração de As em águas naturais, solos e substratos é muito baixa, mas altos níveis podem ser encontrados localmente quando o As está associado à mineração, beneficiamento de minério ou outras atividades industriais, podendo ter ainda concentrações muito mais elevadas em sistemas geotermiais. Arsênio tem sido detectado em águas subsuperficiais de muitos países, com concentrações excedendo o valor limite estipulado pela Organização Mundial de Saúde para a água de consumo humano ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). O teor total de As num solo natural varia de 0,1 a 40 mg kg^{-1} (Bowen, 1979). No passado, o uso de pesticidas, herbicidas e conservantes de madeira contendo As foi responsável pelo aumento destes teores em muitos solos (Bhattacharya et al., 2007). Já em áreas contaminadas esses teores podem alcançar valores próximos a $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Davis et al., 1990).

A biogeoquímica do As em sistemas heterogêneos como o solo é bastante complexa, constituindo uma grande variedade de reações químicas e microbiológicas, como por exemplo, adsorção-desorção, redução-oxidação, dissolução-precipitação, reações ácido-base e biometilação. Estas reações são afetadas por uma série de condições ambientais, tais como pH, Eh, constituintes do solo, eletrólitos, atividade microbiológica, temperatura e tempo de residência (Zang e Selim, 2008).

2. Adsorção de As pelo solo

Processos como troca iônica, complexação de superfície e precipitação contribuem para remoção de As da solução do solo. A adsorção depende da concentração do As na solução, pH, cinética das reações, espécies químicas do As presentes, competição de ligantes e da composição mineralógica do solo (Livesey e Huang, 1981). A adsorção de arsenato e arsenito é significativamente correlacionada com o teor de Fe e Al extraível por ditionito-citrato do solo. Jacobs et al. (1970) observaram que a adsorção de AsO_4 aumentava significativamente com o aumento do teor de óxidos de Fe e a remoção destes componentes reduzia o fenômeno.

Numerosos estudos têm investigado a adsorção de As em oxi-hidróxidos de Fe e Al (Anderson et al., 1976; Pierce e Moore, 1980, 1982; Raven et al., 1998; Dixit e Hering, 2003; Ladeira et al., 2001, 2004). O processo dominante é complexação de superfície do tipo “inner-sphere” via troca de ligante do As por OH_2 ou OH^- nas esferas de coordenação dos átomos metálicos da superfície estrutural (Sun and Doner, 1996; Waychunas et al., 1993). Análises de espectroscopia revelaram que complexos de superfície do tipo “inner-sphere” formados entre o arsenato (AsO_4^{3-} e AsO_3^{2-}) e óxidos de metais podem ser mononuclear monodentada, mononuclear bidentada, binuclear monodentada e binuclear bidentada (Ladeira et al., 2001). Em geral, a formação de complexos monodentados é favorecida quando há baixa atividade do ânion na superfície, enquanto complexos bidentados binucleares ocorrem quando há elevada atividade de As nesta superfície (Fendorf et al., 1997).

A partir da espectroscopia de absorção de raios-X, mais precisamente das técnicas Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) e X-ray absorption near-edge structure (XANES), é possível identificar o tipo de ligação existente entre as diferentes espécies de As e os minerais constituintes do solo. Por exemplo, Manning et al. (1998) mostraram que o AsO_4 formava ligação do tipo bidentada binuclear com a superfície de goethita. Mesmo padrão de ligação foi observado por Ladeira et al. (2001) para a gibbsita. Goldberg e Johnston (2001), usando a espectroscopia de infravermelho, investigaram a adsorção de As(III) e As(V) pelos oxi-hidróxidos de Fe e Al amorfos. Eles concluíram que o As(V) forma complexos de superfície do tipo “inner-sphere” tanto com óxidos de Fe quanto hidróxidos de Al amorfos, enquanto o As(III) forma complexos de superfície dos tipos esfera interna (inner-sphere) e esfera externa (outer-sphere) com óxidos de Fe amorfos, e complexos de superfície “outer-sphere” com os hidróxidos de Al.

Devido às superfícies carregadas negativamente, os argilominerais geralmente possuem baixa capacidade de adsorção de As (Frost e Griffin, 1977; Xu et al., 1988; Lin e Puls, 2000; Goldberg, 2002). Os sítios de adsorção de As são positivamente carregados pelos grupos funcionais AlOH_2^+ expostos nas bordas dos cristais (Manning e Goldberg, 1996). Substituições isomórficas do Al pelo Fe em algumas argilas podem contribuir para a adsorção de As. Geralmente, argilominerais com elevada área superficial exibem forte adsorção de As (Zhang e Selim, 2008).

Outros constituintes do solo tais como calcita e sulfeto também podem contribuir na adsorção de As e há controvérsias sobre o papel da matéria orgânica na adsorção do As. Goldberg e Glaubig (1988) concluíram que em elevados valores de pH (>9), os carbonatos apresentam um importante papel na adsorção de As no solo. Bostick e Fendorf (2003) estudaram a adsorção de As em sulfetos de ferro e encontraram expressiva adsorção de As quando havia baixa cobertura de As na superfície destes minerais. Entretanto, a existência de matéria orgânica do solo pode reduzir a adsorção de As pela competição pelos mesmos sítios de adsorção na superfície dos minerais (Grafe et al., 2001) ou formar complexos solúveis com o As (Redman et al., 2002). Por outro lado, Saada et al. (2003) mostraram evidências de que grupos nitrogenados de ácidos húmicos podem formar coloides orgânicos com argilominerais, resultando em aumento na capacidade de adsorção de As.

A precipitação geralmente apresenta pequena contribuição na retenção de As, com exceção em solos altamente contaminados. Se a concentração for excessivamente alta, haverá precipitação direta, ou co-precipitação do As com a fase sólida.

O pH da solução do solo controla dois fatores fundamentais, a carga da superfície do mineral e as espécies químicas de As presentes, que por sua vez governam a adsorção de As pelas superfícies dos minerais, como os óxidos metálicos e outros argilominerais que possuem cargas dependentes do pH. Em pH abaixo do PCZ, ocorre a protonação da superfície que se torna carregada positivamente. A magnitude do potencial negativo na superfície do mineral aumenta com o aumento do pH. A adsorção de arsenato pelos oxi-hidróxidos e argilas parece ser dependente do pH, com diminuição da adsorção com o aumento do pH. Em contraste, a adsorção de arsenito pelos argilominerais exhibe uma função parabólica, com máxima adsorção entre pH 8 e 10. Para a maioria das condições, o As(V) é adsorvido mais fortemente que o As(III) pelos componentes do solo (Manning e Goldberg, 1997a; Smith et al., 1999).

A adsorção de As pode ser afetada pela presença de ligantes que podem competir pelos mesmos sítios de adsorção da superfície dos minerais (fosfato, silicato, carbonato e ácidos orgânicos). Destaque é dado ao fosfato, devido à similaridade geoquímica. Arsenato e fosfato são adsorvidos especificamente nas superfícies dos minerais pela formação de complexos de superfície do tipo “inner-sphere”. A competição pelos sítios de adsorção entre fosfato e arsenato depende geralmente das propriedades da superfície do adsorvente, das concentrações de AsO_4^{3-} e PO_4^{3-} , do

equilíbrio Eh/pH do meio, da sequência de adição e do tempo de residência (Violante e Pigna, 2002). Estes autores ainda mostraram que minerais ricos em Al têm maior afinidade pelo fosfato, enquanto que em oxi-hidróxidos e filossilicatos ricos em Fe a adsorção de arsenato é mais efetiva. Em geral, a adsorção tanto de fosfato quanto de arsenato pelos oxi-hidróxidos de Fe e Al diminui com o aumento do pH (Manning e Goldberg, 1996).

Alguns estudos (Lenoble et al., 2002; Zang e Selim, 2008) demonstram que a adsorção de As nas superfícies dos minerais seja talvez uma reação de duas fases com uma grande quantidade de As rapidamente retida pelo adsorvente inicialmente, seguido por uma longa fase que pode estender por anos. A heterogeneidade dos sítios de adsorção pode contribuir para observar a cinética de adsorção, onde a adsorção ocorre preferencialmente nos sítios com alta afinidade, seguido pela baixa adsorção pelos sítios de baixa afinidade.

3. Uso de extratores químicos para avaliar a disponibilidade de As nos solos

Recentemente, tem sido demonstrado que a concentração total de As nos solos não representa necessariamente sua biodisponibilidade ou potencial de toxicidade (Newman e Jagoe, 1994; Anawar et al., 2006) que são também importantes para avaliar possíveis impactos ambientais do As.

A disponibilidade de um elemento refere-se à sua quantidade resultante da inter-relação dos fatores intensidade, quantidade e capacidade-tampão durante o ciclo da planta (Abreu et al., 2002). O termo disponível, portanto, refere-se à fração do elemento que é possível de ser absorvida pela planta durante seu ciclo. Operacionalmente esta fração disponível pode ser obtida com a utilização de extratores químicos cujos resultados analíticos apresentam estreita correlação com o conteúdo do elemento na planta. Já o termo extraível refere-se à quantidade do elemento que um determinado extrator é capaz de retirar do solo e colocar em solução, podendo não se correlacionar com a quantidade que a planta é capaz de absorver.

A disponibilidade de elementos para as plantas pode ser avaliada medindo-se as concentrações do elemento na solução do solo e, depois, utilizando-as no cálculo da atividade iônica (fator intensidade), considerada medida da disponibilidade imediata do elemento para as plantas (Sposito, 1984). O sistema mais empregado nas pesquisas, para

avaliar a disponibilidade de um elemento é o uso de extrator capaz de simular a quantidade do elemento que a planta é capaz de absorver, no qual a quantidade extraída é correlacionada com a quantidade ou concentração do elemento nas plantas.

Trabalhos envolvendo a comparação de métodos de análise de solo são mais bem conduzidos em casas de vegetação, pois possibilitam o maior controle local que em condições de campo. A técnica mais comum consiste em cultivar plantas em vasos com diferentes tipos de solo e com teores variados do elemento em estudo. Todas as unidades experimentais recebem adubação básica equilibrada, para que não haja deficiência nem toxicidade, exceto no que se refere ao elemento de interesse. A seleção dos extratores é feita pelos coeficientes de correlação obtidos entre os teores do elemento no solo e a sua concentração ou quantidade acumulada na planta (Abreu et al., 2002).

Por sua vez, o trabalho de Alafifi (1994) mostra respostas diferenciadas da disponibilidade de chumbo em amostras de solos que receberam ou não esse elemento. Para amostras de solos que receberam doses desse elemento, foi identificado um extrator mais efetivo e, para solos naturalmente ricos neste elemento, o extrator mais efetivo para avaliar a disponibilidade foi outro.

Outro ponto que deverá ser levado em consideração em estudos de seleção de extratores diz respeito à planta (material biológico) a ser utilizado no estabelecimento das correlações. Além da espécie, a escolha do estágio de crescimento em que a planta será cortada e, posteriormente, analisada para o elemento em estudo pode influenciar a interpretação dos resultados (Abreu et al., 2002).

A disponibilidade dos elementos é bastante afetada pela reação do solo, pelo potencial de oxirredução, pelo teor de matéria orgânica e pela concentração de óxidos no solo, entre outros. Portanto, para que o extrator seja eficiente, ele deverá detectar a alteração na disponibilidade do elemento em função desses fatores.

De maneira geral, os extratores que quantificam os elementos disponíveis podem ser classificados em seis categorias: água ou extrato de saturação, soluções salinas, soluções ácidas, soluções complexantes, oxidantes/redutoras e os combinados – tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. A quantidade de elementos extraídos do solo por essas soluções irá depender da concentração dos componentes da solução extratora, do tempo de extração, da relação solo:solução, da temperatura de extração, do tempo e tipo de agitação, entre outros.

Variações nas condições de extração levam a diferenças nas quantidades extraídas de elementos por um método específico (Abreu et al., 2002).

Os extratores salinos são pouco utilizados devido às suas baixas capacidades de extração, sendo atualmente mais comuns para extração de Mn, Ni, Cd e Pb. Como extrator quelante, o método proposto por Lindsay e Norvell (1978), empregando o DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,3, é o mais difundido. A adição de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e de trietanolamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi proposta por esses autores para se manter a concentração de Ca^{2+} próxima à encontrada em solos neutros e alcalinos e o pH relativamente constante. Essas condições foram propostas com o objetivo de retardar a dissolução de CaCO_3 em solos calcários e de obter um filtrado límpido por meio da floculação das partículas coloidais do solo. O método foi originalmente desenvolvido para solos calcários do sudoeste dos Estados Unidos e para identificar solos deficientes em Cu, Fe, Mn e Zn. Seu uso foi ampliado, com relativo sucesso para solos com má drenagem e, ou, contaminados com metais, condições essas bem diferentes daquelas preconizadas inicialmente para o método (Mandal & Haldar, 1980; Schauer et al., 1980).

As soluções extratoras ácidas mais testadas para extração de metais são o HCl e o Mehlich-1. Por causa das muitas variações nos procedimentos de execução desses métodos – concentração da solução, relação solo:solução, tempo de agitação e outros – os resultados entre trabalhos podem não ser comparáveis. O método Mehlich-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) foi desenvolvido para extração de P (Mehlich, 1953), sendo o seu uso estendido para os cátions trocáveis de solos ácidos. Geralmente, são utilizadas duas relações solo:solução, 1:4, como consta do método original (Mehlich, 1953) e 1:10, comumente empregada no Brasil (Galvão & Sousa, 1985).

O extrator Mehlich-3 é uma mistura de ácidos, sais e quelante (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$). O método foi desenvolvido para se avaliar a disponibilidade de K, Mg, Ca, P, Mn, Fe, Cu, Zn e B de solos ácidos do sudoeste dos Estados Unidos (Mehlich, 1984). O uso de fluoreto de amônio na solução Mehlich-3 melhorou a predição da disponibilidade de P em solos neutros e alcalinos. O agente quelante DTPA causou interferência na determinação colorimétrica do P e foi substituído pelo EDTA para complexar Cu, Fe, Mn e Zn (Abreu et al., 2002).

O extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $7,43 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução de HOAc 2 mol L^{-1} foi originalmente desenvolvido para se avaliar o enxofre (S) em solução, frações do S-SO_4^{2-}

adsorvidas e S orgânico do solo (Hoeft et al., 1973). A grande vantagem deste extrator, colocado entre os que melhor expressam a disponibilidade do S para as plantas, é o fato de o fosfato adicionado ao solo deslocar o SO_4^{2-} adsorvido. Portanto, acredita-se que o mesmo possa acontecer com o As, que deverá ser deslocado para a solução do solo pelo P adicionado em razão das semelhanças entre fosfato e arsenato. De fato soluções contendo fosfatos já são empregadas em métodos de extração seqüencial com o objetivo de estimar a fração do As fortemente adsorvido nos solos e sedimentos (Keon et al., 2001).

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: Tópicos em Ciência do Solo. Vol. 2 (2002) – Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 645-692, 2002.
- ALAFIFI, M.A. Evaluation of chemical indexes of soil Pb availability in calcareous soils. *Zeitsch. Pflanz. Bodenk.*, 157:71-75, 1994.
- ANAWAR, H.M.; GARCIA-SANCHEZ, A.; MURCIEGO, A.; BUYOLO, T. Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from the La Parrilla mine, Spain. *Environ. Geol.* 50:170–179. 2006.
- ANDERSON, M.A.; FERGUSON, J.F.; GAVIS, J. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 54:391–399. 1976.
- BHATTACHARYA, P; WELCH, A.H.; STOLLENWERK, K.G.; McLAUGHLIN, M.J.; BUNDSCHUH, J; PANAULLAH, G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.* 379:109-120. 2007.
- BOSTICK, B.C.; FENDORF, S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67:909–921. 2003.
- BOWEN, H.J.M. Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York. 1979. 333p.
- DAVIS, S.; WALLER, P.; BUSCHOM, R.; BAILOU, J.; WHITE, P. Quantitative estimates of soil ingestion in normal children between the ages of 2 and 7 years: Population-based estimates using aluminum, silicon, and titanium as soil tracer elements. *Arch. Environ. Health* 45:112–122. 1990.
- DIXIT, S.; HERING, J.G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implication for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37:4182–4189. 2003.

- FENDORF, S.; EICK, M.J.; GROSSL, P.; SPARKS, D.L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31:315–320. 1997.
- FROST, R.R.; GRIFFIN, R.A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:53–57. 1977.
- GALRÃO, E.S.; SOUZA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. *Rev. Bras. Cienc. Solo, Campinas*, 9:149-143, 1985.
- GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R.A. Anion adsorption on calcareous, montmorillonitic soil—Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1297–1300. 1988.
- GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 234:204–216. 2001.
- GOLDBERG, S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:413–421. 2002.
- GRAFE, M.; EICK, M.J.; GROSSL, P.R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1680–1687. 2001.
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, v. 37, p. 401-411, 1973.
- JACOBS, L.W.; SYERS, J.K.; KEENEY, D.R. Arsenic sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:750–754. 1970.
- KEON, N.E.; SWARTZ, C.H.; BRABANDER, D.J.; HARVEYL, C.; HEMOND, H.F. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluation mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35:2778-2784, 2001.
- LADEIRA A.C.Q.; CIMINELLI V.S.T. Mobility of As(III) and As(V) in soils. In: Courtney Young (ed) *Minor elements: processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te and Bi*. Proc Conf Minor elements 2000, Littleton. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, p.191-198, 2000.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; DUARTE, H.A.; ALVES, M.C.M. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 8, p. 1211-1217, 2001.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, v. 38, p. 2087-2094, 2004.
- LENOBLE, V.; BOURAS, O.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER, J.C. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 255:52-58. 2002.

- LIN, Z.; PLUS, R.W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Sci. Technol.* 34:3131–3136. 2000.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- LIVESEY, N.T.; HUANG, P.M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.* 131:88–94. 1981.
- MANDAL, L.N.; HALDAR, M. Influence of phosphorus and zinc application on the availability of zinc, copper, iron, manganese, and phosphorus in waterlogged soils. *Soil Sci.*, 130:251-257, 1980.
- MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sci.* 162:886–895. 1997.
- MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:121–131. 1996.
- MANNING, B.A.; FENDORF, S.E.; GOLDBERG, S. Surface structure and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32:2383–2388. 1998.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratoris. Raleigh, University of North Carolina, 1953. não publicado.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant a modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Science Plant Analysis*, 15(2):1409-16, 1984.
- NEWMAN, M.C.; JAGOE, C.H. Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. In: Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H. (Eds.). In: *Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions*, Proceedings of the Thirteenth Pellston Workshop. Lewis Publishers, Pellston, MI, p. 39–61. 1994.
- PIERCE, M.L.; MOORE, C.B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 14:214–216. 1980.
- PIERCE, M.L.; MOORE, C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16:1247–1253. 1982.
- RAVEN, K.P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R.H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 32:344–349. 1998.
- REDMAN, A.D.; MACALADY, D.L.; AHMANN, D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36:2889–2896. 2002.

- SAADA, A.; BREEZE, D.; CROUZET, C.; CORNU, S.; BARANGER, P. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes—Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere* 51:757–763. 2003.
- SCHAUER, P.S.; WRIGHT, W.R. & PELCHAT, J. Sludge-borne heavy metal availability and uptake by vegetable crops under field conditions. *J. Environ. Quality*, 9:69-73, 1980.
- SIMON, G.; HUANG, H.; PENNER-HAHN, J.E.; KESLER, S. E.; KAO, L. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenic pyrite. *Amer. Mnl.*, 84:1071-1079, 1999.
- SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A.M. Chemistry of arsenic in soils: I. Adsorption of arsenate and arsenite by selected soils. *J. Environ. Qual.* 28:1719–1726. 1999.
- SPOSITO, G. The future of an illusion: ion activities in soils solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:514-518, 1984.
- SUN, X.; DONER, H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structure on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161:865–872. 1996.
- VIOLANTE, A.; PIGNA, M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1788–1796. 2002.
- VOUGHAN, D.J. Arsenic, Geochemistry and Mineralogy. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geogemistry, and Petrology.* v.2, n° 2, 2006.
- WAYCHUNAS, G.A.; REA, B.A.; FULLER, C.C.; DAVIS, J.A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57:2251–2269. 1993.
- XU, H.; ALLARD, B.; GRIMVALL, A. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water Air Soil Pollut.* 40:293–305. 1988.
- ZHANG, H; SELIM, H.M. Reaction and Transport of Arsenic in Soils: Equilibrium and Kinetic Modeling. Chapter Two, *Advances in Agronomy*, vol. 98, p.45-115. 2008

CAPÍTULO 1

ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM SOLOS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS

RESUMO

A presença de metais pesados e metalóides tóxicos no meio ambiente tem sido uma constante preocupação no âmbito da saúde pública e ambiental. O arsênio (As) é um metalóide com forte potencial de toxicidade e sua concentração média global em solos não contaminados é de 5 a 6 mg kg⁻¹, com variações dependendo da formação geológica. No entanto, características físicas, químicas e mineralógicas do solo ditam sua mobilidade e transferência para a cadeia trófica. Este trabalho teve o objetivo de avaliar a adsorção de As em solos com diferentes composições mineralógicas, com vista a compreender sua ocorrência e mobilidade no ambiente. Para tal, foram selecionados cinco solos, sendo três Latossolos, um Argissolo e um Cambissolo. As amostras de solo foram caracterizadas química, física e mineralogicamente. Amostras da fração argila de cada solo foram submetidas à análise de difração de Raios-X e análise termogravimétrica (ATG), possibilitando, juntamente com os dados da caracterização química, estimar a composição mineralógica. Foi determinada também a capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs), com auxílio das isotermas de Langmuir, sendo os dados ajustados por sua equação original (hiperbólica) e através de sua linearização, possibilitando visualizar a diferenciação de regiões de adsorção. Os solos apresentaram grande variação na proporção de argila, refletindo na CMAAs, que variou de 1,21 a 2,65 g kg⁻¹, com valores superiores para os Latossolos. Houve também grande variação nas quantidades de hematita (Hm), goethita (Gt) e gibbsita (Gb), sendo a caulinita (Ct) o mineral predominante. A CMAAs correlacionou-se significativamente com as quantidades de Gb ($r = 0,93^*$) e Ct ($r = -0,95^*$). Os minerais Hm e Gt, isoladamente, não apresentaram correlação significativa, mas a soma destes minerais apresentou as melhores correlações com a CMAAs ($r = 0,97^{**}$). No entanto, o atributo do solo que melhor predisse a CMAAs foi o Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato.

Termos de indexação: capacidade máxima de adsorção, mineralogia, mobilidade, arsenato

ABSTRACT

The heavy metals and metalloids toxicity presence in the environment have been a constant concern in the environmental and public health. Arsenic (As) is a metalloid with strong potential for toxicity and its overall mean concentration in uncontaminated soils is 5 to 6 mg kg⁻¹, with variations depending on the geological formation. However, the physical, chemical, and mineralogical characteristics of soil regulate its mobility and transfer to the food chain. This study aimed to characterize the As adsorption in soils with different mineralogical compositions, in order to understand its occurrence and mobility in the environment. Five soils were selected, three Latosols, one Argisol, and one Cambisol. Soil samples were chemically, physically and mineralogically characterized. Clay samples of each soil were analyzed by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis (ATG), allowing, along with the chemical data, to estimate the mineralogical composition. The maximum adsorption of As was determined by means of the Langmuir isotherm. The data were adjusted by original equation (hyperbolic) and through its linearization, allowing the adsorption regions show. The soils presented a large variation in the clay proportion, reflecting the CMAAs, which varied from 1.21 to 2.65 mg g⁻¹, with higher values to the Latosols. Wide variation in the hematite (Hm), goethite (Gt) and gibbsite (Gb) amounts were found, and kaolinite (Ct) was the predominant mineral. The CMAAs had significant correlation with the Gb ($r = 0,93^*$) and Ct ($r = -0,95^*$). Hm and Gt minerals alone did not have significant correlation, but the sum of these minerals showed the best correlation with CMAAs ($r = 0,97^{**}$). However, the soil attribute that best predicts the CMAAs was iron extracted by dithionite-citrate-bicarbonate.

Index terms: Maximum adsorption capacity, mineralogy, mobility, arsenate

1. INTRODUÇÃO

A avaliação da capacidade máxima de adsorção é comumente utilizada para o estudo dos mecanismos que controlam a disponibilidade de certos elementos químicos no solo. Dentre estes, os mais estudados são os oxianions fosfato e arsenato, por apresentarem adsorção específica nos coloides do solo.

O arsênio (As) pode apresentar cinco estados de valência: -3, -1, 0, +3 e +5 (Voughan, 2006), sendo predominantes nos solos, os estados +3 e +5 (McGeeham e Naylor, 1994). Nestes estados de valência ele se combina facilmente com o oxigênio, formando óxidos, ácidos fracos ou oxianions da mesma forma que o fósforo (P) e por isso possui muita similaridade com o As(V). Além disso, similaridades entre o P e As(V), como tamanho dos átomos e eletronegatividade fazem com que estes elementos apresentem comportamento semelhante no solo. Por ser um macronutriente de grande importância na agricultura, a dinâmica do P no solo tem sido mais estudado. Desta forma, pesquisas envolvendo o As, que são mais recentes, podem ser beneficiadas pelos conhecimentos até então desenvolvidos para o P.

A capacidade de adsorção fornece indícios do poder-tampão do sistema. Ambos dependem de atributos do solo (como textura, teor de óxidos de Fe e Al, entre outros) e influenciam as perdas por lixiviação (Campos et al., 2007). A retenção de As nos solos depende de sua concentração na solução, Eh, pH, cinéticas de reação, espécies químicas de As presentes, competição com outros ligantes e da composição mineralógica do solo (Zhang e Selim, 2008). A adsorção química do arsenato se dá principalmente em óxidos de Fe e Al e, em pequena extensão, em argilossilicatos amorfos (Smith et al., 1999). Livesey e Huang (1981) encontraram correlação significativa entre a capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) e teores de argila e de Al e Fe extraíveis com oxalato, não verificando correlação significativa com o pH. Por sua vez, Goldberg (1986) e Jain e Loeppert (2000) indicam haver diferenciação na capacidade de adsorção para As(III) e As(V) em função do pH, visto que o aumento do pH aumenta a disponibilidade de As(V) e diminui a do As(III).

As isotermas de Freundlich e Langmuir têm sido frequentemente utilizadas para se avaliar a adsorção de As em diferentes materiais (Singh et al., 1996; Manning e Goldberg, 1997; Namasivayam e Senthilkumar, 1998). O ajuste obtido com a isoterma de Langmuir, além da CMA, fornece outra importante variável, que é a constante relacionada à energia de ligação (EL)

(Smyth e Novais, 1999). Diferentes estados de oxidação do As apresentam diferentes constantes relacionadas à energia de ligação com as micelas do solo (Sun e Doner, 1998).

Diversos trabalhos de adsorção de P (Parfitt, 1978; Mead, 1981; Polyzopoulos et al., 1985; Sanyal e De Datta, 1991) mostraram que a forma linearizada da isoterma de Langmuir não é exatamente linear, mas revela duas ou mais retas com diferentes declividades e interseções. Segundo estes autores, isto revela a existência de duas ou mais populações de sítios ou “regiões” de adsorção, com diferentes energias de ligação. Estes autores mostraram que a isoterma de Langmuir linearizada, fragmentada em duas ou mais regiões permite melhor ajuste dos dados de adsorção de P em solos. Acredita-se que o mesmo possa ocorrer para com o As, podendo existir a diferenciação de regiões de acordo com características do solo, principalmente relacionadas à mineralogia.

Diante do apresentado, este trabalho teve como objetivo determinar a capacidade máxima de adsorção de arsênio e a constante relacionada à energia de ligação, por meio da isoterma de Langmuir, visando estudar o efeito de diferentes composições mineralógicas do solo na intensidade do fenômeno.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostras de solos

Para a condução deste estudo foram utilizadas amostras coletadas de 0 a 20 cm de profundidade de cinco solos: Cambissolo Háplico Tb distrófico (CX) e Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVA), coletados no município de Coimbra/MG; Latossolo Vermelho distroférico (LV), coletado no município de Cachoeira Dourada/MG; Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVA-V), coletado no município de Viçosa/MG e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVA-M), coletado no município de Mirai/MG.

2.2. Caracterização das amostras

A caracterização física consistiu na determinação da textura da terra fina seca ao ar (TFSA) (EMBRAPA, 1997, modificado por Ruiz, 2005) e a definição da cor do solo úmido com auxílio da caderneta de Munsell. A caracterização química consistiu na determinação dos valores de pH em água e em KCl; teores disponíveis de P e K; teores trocáveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , além

de H+Al e teor de matéria orgânica (EMBRAPA, 1997), P remanescente (Alvarez V. et al., 2000).

Os teores de óxidos de Fe de baixa cristalinidade e cristalinos na TFSA foram determinados após extrações com oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, com pH previamente ajustado a 3 (McKeague, 1978) e com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra e Jackson, 1960). Os teores de Fe foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Foi determinado também na TFSA os teores dos óxidos de Fe, Al e Si por ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997). Para determinação dos teores totais de Fe, Al, Si, P e As na TFSA, as amostras foram submetidas à digestão por ataque tri-ácido (HCl, HNO₃ e HF) em microondas, conforme metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996). Os teores dos elementos do ataque tri-ácido e ataque sulfúrico foram dosados por espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivelmente acoplado (ICP-OES).

Para a caracterização mineralógica foram preparadas lâminas orientadas com as frações argila e silte e lâmina escavada com a fração areia. A difração de raios-X foi realizada com radiação CoK α e monocromador de grafite. As amostras da fração argila foram irradiadas de 4 a 70 $^{\circ}2\theta$ e as demais frações de 4 a 40 $^{\circ}2\theta$, todas na velocidade de 1 $^{\circ}2\theta \text{ min}^{-1}$. A fração argila também foi analisada termo-gravimetricamente (ATG) pelo aquecimento de 15 mg até 800 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , sob atmosfera de N₂. A interpretação qualitativa do ATG foi realizada pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais, e a quantificação da caulinita e gibbsita ou gibbsita mais goethita foi efetuada segundo a perda de massa da amostra em decorrência da desidroxilação dos minerais (Jackson, 1979), com auxílio do software TA-60WS. A quantificação dos minerais hematita e goethita foi obtida a partir da cor das amostras, com a razão hematita/hematita+goethita calculada pelo Fator Vermelho (FV), como proposto por Santana (1984). Para o cálculo do FV, os teores totais de Fe, obtidos pela TFSA, foram corrigidos para teores presentes na fração argila.

2.3. *Isotermas de Adsorção*

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção foram preparadas soluções com concentrações crescentes de As(V) (0; 6; 12; 18; 30; 42; 54; 66; 84; 102 e 120 mg L^{-1}) utilizando-se Na₂HAsO₄.7H₂O. As soluções foram preparadas em CaCl₂ 10 mmol L^{-1} e o pH foi ajustado a 5,5 ($\pm 0,2$) com HCl ou NaOH 10 mmol L^{-1} . As doses foram definidas de forma que o

maior nível fosse ligeiramente superior à concentração de As em solução estimada por Campos et al. (2007), utilizando o software MINTEQ, que não causa a precipitação de sais de arsenato (aproximadamente 112 mg L^{-1}), de acordo com.

Desta forma, amostras de 0,50 g de TFSA, em duplicata, foram dispostas em tubos de centrífuga juntamente com 50 mL de solução de As(V) (relação solo:solução de 1:100) e três gotas de tolueno. Os tubos foram agitados em agitador vertical tipo Wagner por 24 h a 1.800 g. Na sequência, a suspensão foi centrifugada a 25.000 g por 5 min e o sobrenadante (solução de equilíbrio) reservado para leitura. A dosagem do teor de As nos extratos foi realizada em ICP-OES, no comprimento de onda de 193,696 nm.

A capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) e a constante relacionada à energia de ligação (EL) foram estimadas a partir da isoterma de Langmuir, ajustada por seu modelo não linear $x/m = (a \cdot b \cdot C_{eq}) / [1 + (a \cdot C_{eq})]$, em que x/m é a quantidade de As adsorvido ao solo (mg g^{-1}); a é a EL (mg L^{-1}); b é a CMAAs (mg g^{-1}) e C_{eq} é a concentração de As na solução de equilíbrio (mg L^{-1}) (Olsen e Watanabe, 1957). Para o ajuste foi utilizado o método de estimativa de Gauss Newton. As constantes a e b também foram determinadas através da equação linear de Langmuir, obtida pela transformação da equação hiperbólica, que corresponde a: $C_{eq}/x/m = 1/a \cdot b + C_{eq}/b$. Este ajuste foi realizado utilizando-se todos os pontos de concentração de equilíbrio e visou estudar e diferenciar as possíveis regiões ou sítios de adsorção.

A avaliação da relação das diferentes características dos solos – químicas, físicas e mineralógicas – com a CMAAs foi realizada por meio da análise de regressão múltipla, onde foi possível verificar quais dentre estas características melhor predizem o fenômeno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras.

A argila é a fração dominante nos solos estudados, que, quando úmidos, possuem grande diferenciação quanto à cor (Tabela 1). Com exceção do LVA-V, com 4 dag kg^{-1} de silte, os demais solos apresentaram elevada proporção da fração silte, com média igual a 17 dag kg^{-1} . Ferreira et al. (1993) e Dick e Schwertmann (1995) associaram altos valores de silte em solos brasileiros à ocorrência de agregados de alta estabilidade e à sua dificuldade de dispersão. Sendo

assim, parte desta fração pode também ser responsável pela adsorção de As nestes solos. Assim como mostrado por Fernandes (2000), trabalhando com solos semelhantes do estado de Minas Gerais, os maiores valores de silte observados estão associados aos solos com teores elevados de óxidos de ferro, embora não tenha sido verificada correlação significativa entre a referida fração granulométrica e os valores de Fe₂O₃ (ataque sulfúrico) e Fed.

Tabela 1. Caracterização física dos solos avaliados

| Solo | Cor | Areia | Areia | Silte | Argila | Classe Textural |
|----------------------------------|-----------|--------|-------|-------|--------|-----------------|
| | | Grossa | Fina | | | |
| ————— dag kg ⁻¹ ————— | | | | | | |
| CX ^{1/} | 3,5YR 4/6 | 24 | 13 | 14 | 49 | Argila |
| PVA ^{2/} | 2,5YR 3/3 | 21 | 11 | 18 | 50 | Argila |
| LV ^{3/} | 10R 3/4 | 4 | 5 | 20 | 71 | Muito Argilosa |
| LVA-V ^{4/} | 5YR 3/3 | 25 | 17 | 4 | 54 | Argila |
| LVA-M ^{5/} | 7,5YR 4/5 | 7 | 9 | 16 | 68 | Muito Argilosa |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

De maneira geral, todos os solos são ácidos e de baixa fertilidade (Tabela 2). O pH em H₂O dos solos variou entre 4,5 e 5,8, sendo o PVA e o LV considerados moderadamente ácidos e os demais como fortemente ácido (SiBCS, 2006). Todos os solos possuem ΔpH negativo, possuindo portanto, predomínio de cargas negativas. Os teores de matéria orgânica não variaram muito, estando na faixa de 2,5 a 4,9 dag kg⁻¹. Importante ressaltar que a disponibilidade de P em todos os solos é baixa, minimizando os efeitos de competição pelos mesmos sítios de adsorção deste elemento com o As(V).

Os baixos valores de atividade da argila (corrigido para a quantidade de argila), inferiores a 27 cmol_c dm⁻³ (Tabela 2), são relacionados a presença de minerais bastante alterados, como os óxidos de Fe e Al.

Todas as amostras apresentaram teores totais de As abaixo do limite de quantificação da técnica analítica utilizada (0,7 mg kg⁻¹). As amostras CX e PVA apresentaram os menores teores totais de Fe e os maiores teores de Al e Si (Tabela 3), indicando serem menos intemperizados, e assim como o LVA-V e LVA-M, apresentam relação Si/Al próximo a 1.

Tabela 2. Caracterização química dos solos avaliados

| Solo | pH | | MO | P | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H+Al | SB | CTC | | V | m | P-rem |
|---------------------|------------------|-----|----------------------|---------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------|-----|-----|--------------------|----|----|-------|
| | H ₂ O | KCl | | | | | | | | | t | T | | | |
| | | | dag kg ⁻¹ | mg dm ⁻³ | cmol _c dm ⁻³ | | | | | —%— | | mg L ⁻¹ | | | |
| CX ^{1/} | 5,3 | 4,3 | 3,0 | 0,6 | 38 | 1,0 | 0,6 | 0,2 | 4,5 | 1,7 | 1,9 | 6,2 | 27 | 10 | 22,3 |
| PVA ^{2/} | 5,8 | 4,6 | 4,3 | 1,0 | 117 | 2,7 | 0,9 | 0,0 | 5,4 | 3,9 | 3,9 | 9,3 | 42 | 0 | 27,1 |
| LV ^{3/} | 5,6 | 4,6 | 2,5 | 1,4 | 13 | 1,6 | 0,6 | 0,0 | 5,7 | 2,2 | 2,2 | 7,9 | 28 | 0 | 7,4 |
| LVA-V ^{4/} | 4,5 | 3,9 | 4,9 | 1,7 | 20 | 0,1 | 0,0 | 1,7 | 10,8 | 0,2 | 1,9 | 11,0 | 2 | 90 | 9,7 |
| LVA-M ^{5/} | 4,9 | 4,1 | 3,7 | 1,9 | 54 | 0,6 | 0,3 | 1,0 | 7,8 | 1,1 | 2,1 | 8,9 | 12 | 47 | 8,5 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

Além dos oxi-hidróxidos de Fe e Al, as formas menos cristalinas de minerais que contêm Fe possuem grande capacidade de adsorção de As (Livesey e Huang, 1981). Na Tabela 4 são mostrados os teores de Fe extraídos por DCB e por oxalato. As formas mal cristalizadas de Fe apresentam alta superfície específica e elevada carga superficial dependente do pH (McKeague e Day, 1966; Fontes et al., 2001), portanto maior capacidade de adsorção (Shuman, 1982). Os teores médios de Fe extraídos por oxalato representam aproximadamente 5 % do Fe extraído por DCB, quantidades insuficientes para diferenciar a adsorção de As nos solos avaliados.

Tabela 3. Teores totais de arsênio (As), fósforo (P), ferro (Fe), alumínio (Al) e silício (Si), na TFSA dos solos avaliados e relação Si/Al

| Solo | As | P ^{6/} | Fe ^{6/} | Al ^{6/} | Si ^{6/} | Si/Al |
|---------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------|
| | | | | | | |
| CX ^{1/} | <LQ ^{7/} | 0,46 ± 0,02 | 8,28 ± 0,11 | 10,41 ± 0,07 | 8,83 ± 0,84 | 0,85 |
| PVA ^{2/} | <LQ | 0,55 ± 0,05 | 8,98 ± 0,45 | 8,56 ± 0,83 | 8,86 ± 0,55 | 1,04 |
| LV ^{3/} | <LQ | 0,38 ± 0,004 | 16,35 ± 0,65 | 7,47 ± 1,99 | 3,61 ± 0,26 | 0,48 |
| LVA-V ^{4/} | <LQ | 0,22 ± 0,003 | 9,72 ± 0,44 | 7,15 ± 2,86 | 7,26 ± 0,20 | 1,02 |
| LVA-M ^{5/} | <LQ | 0,85 ± 0,02 | 12,40 ± 0,23 | 8,13 ± 0,92 | 6,74 ± 0,24 | 0,83 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG). ^{6/} Média de três repetições ± desvio padrão; ^{7/} menor que o limite de quantificação da técnica analítica utilizada para quantificação, igual a 0,7 mg kg⁻¹.

Tabela 4. Teores médios^{1/} de ferro (Fe) na TFSA extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato

| Solo | Teor de Fe | | Relação Feo/Fed |
|---------------------|--------------------------|-------------|-----------------|
| | DCB | Oxalato | |
| | — dag kg ⁻¹ — | | |
| CX ^{2/} | 5,75 ± 0,27 | 0,31 ± 0,01 | 0,05 |
| PVA ^{3/} | 6,58 ± 0,31 | 0,58 ± 0,01 | 0,09 |
| LV ^{4/} | 13,27 ± 0,58 | 0,61 ± 0,01 | 0,05 |
| LVA-V ^{5/} | 8,08 ± 0,17 | 0,25 ± 0,01 | 0,03 |
| LVA-M ^{6/} | 10,47 ± 0,24 | 0,32 ± 0,01 | 0,03 |

^{1/}Média ± desvio padrão; ^{2/}Cambissolo Háplico; ^{3/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{4/}Latossolo Vermelho; ^{5/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

Como a determinação de Fe total (Fe_T) requer equipamentos mais complexos e maior tempo para análise, tem-se considerado interessante sua estimativa a partir dos teores de Fe extraídos por DCB (Fed). Considerando os solos avaliados e análises da TFSA, foi ajustada a seguinte equação:

$$Fe_T = 1,7469 + 1,0645Fed \quad (R^2 = 0,97^{**})$$

A baixa relação Feo/Fed (Tabela 4) revela o predomínio de formas mais cristalinas de ferro, característico de solos mais desenvolvidos. O valor de 0,03 foi estabelecido como limite para os Latossolos (Kämpf et al., 1988), sendo este valor superado pelas amostras do CX, PVA e LV. No caso do LV, mesmo sendo um Latossolo, o elevado teor de Fe pode permitir transformações deste elemento no solo. No entanto, apenas o PVA apresentou valor elevado e distante do limite considerado. A condição de drenagem deficiente verificada para este solo, por sua posição na paisagem, favorece a redução de formas de Fe oxidadas, incrementando as formas de menor cristalinidade.

Correlação significativa foi verificada entre o teor de Fed e o teor de Fe₂O₃ (r = 0,93*), Al₂O₃ (r = 0,88*) e TiO₂ (r = 0,94*) obtidos por ataque sulfúrico (Tabela 5), não sendo encontrada correlação significativa com SiO₂. Além disso, houve correlação significativa entre os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ (r = 0,92*) e Fe₂O₃ e TiO₂ (r = 0,99**).

A alta relação Fed/Fe do ataque sulfúrico indica que a maior parte desse elemento está na forma de óxidos de Fe livre (goethita, hematita e maghemita) e o restante em outras formas, como magnetita, ilmenita e argilas silicatadas (Kämpf et al., 1988). Valores entre 0,80 e 1,00 estão associados aos Latossolos, sendo que nesse estudo, o LV apresentou relação inferior a 0,80, provavelmente pelo alto teor de TiO₂, e o LVA-V superior a 1,00, podendo ser justificado pela presença de minerais de Fe mais bem cristalizados.

Tabela 5. Teores médios^{1/} de Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂ na TFSA pelo ataque sulfúrico e os respectivos valores de Ki e Kr

| Solo | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | — mol mol ⁻¹ — | |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|---------------------------|------|
| | | | | | dag kg ⁻¹ | |
| CX ^{2/} | 10,29 ± 0,30 | 19,15 ± 0,91 | 21,24 ± 6,68 | 1,30 ± 0,01 | 1,89 | 1,40 |
| PVA ^{3/} | 9,34 ± 0,27 | 15,79 ± 0,74 | 13,21 ± 1,63 | 1,35 ± 0,03 | 1,42 | 1,03 |
| LV ^{4/} | 26,74 ± 0,82 | 26,97 ± 0,41 | 12,37 ± 1,28 | 7,79 ± 0,18 | 0,78 | 0,48 |
| LVA-V ^{5/} | 8,82 ± 0,50 | 17,13 ± 0,90 | 14,54 ± 3,31 | 1,69 ± 0,01 | 1,44 | 1,08 |
| LVA-M ^{6/} | 16,49±0,22 | 25,03±0,41 | 17,60±0,89 | 3,32±0,13 | 1,20 | 0,84 |

^{1/} Média de três repetições ± desvio padrão. ^{2/}Cambissolo Háplico; ^{3/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{4/}Latossolo Vermelho; ^{5/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

As relações molares Ki e Kr são utilizadas para caracterizar o tipo de argila predominante, sendo que o material de origem exerce grande influência sobre estes valores (Freire, 2006). Desta forma, possuem maior significado para comparação de horizontes dentro de um mesmo perfil de solo, porém seus valores são utilizados para se ter ideia da mineralogia predominante de solos diferentes. Valores de Ki próximos a 2,0 denotam predomínio de caulinita e valores inferiores a participação predominante de minerais relacionados a solos mais intemperizados, como a gibbsita. Já para valores superiores denotam importante participação de minerais de maior atividade na fração argila, como os minerais 2:1. Portanto, é possível observar que todos os solos possuem importante participação de minerais de baixa atividade, com maiores teores de gibbsita nos solos LV e LVA-M (Tabela 5).

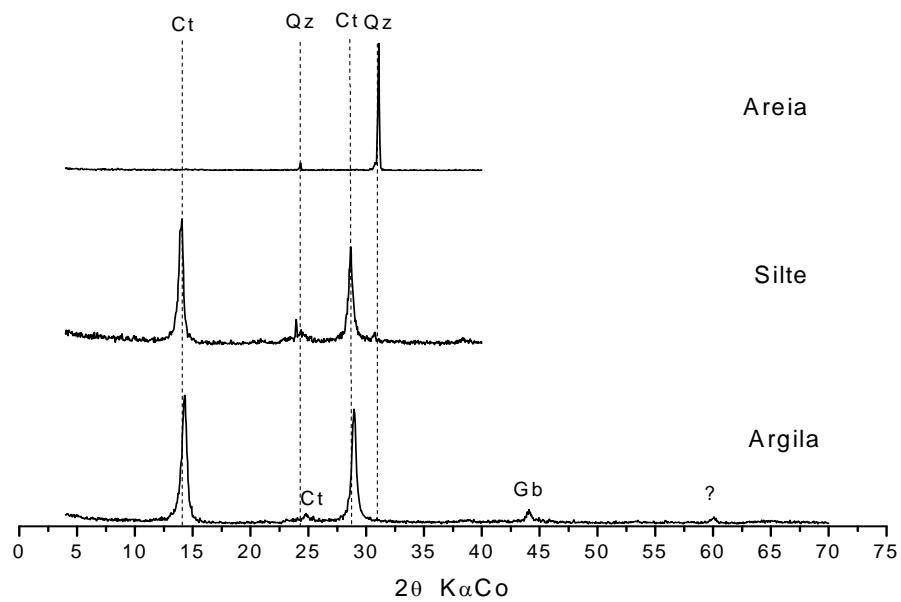
3.2. *Caracterização mineralógica dos solos.*

A composição mineralógica das frações silte e argila do CX e PVA são semelhantes, com presença marcante de caulinita e picos de baixa intensidade para a gibbsita (Figuras 1 e 2). Na fração areia predomina o quartzo, embora picos de caulinita e gibbsita possam ser identificados, associados à presença de argila e/ou agregados nesta fração granulométrica.

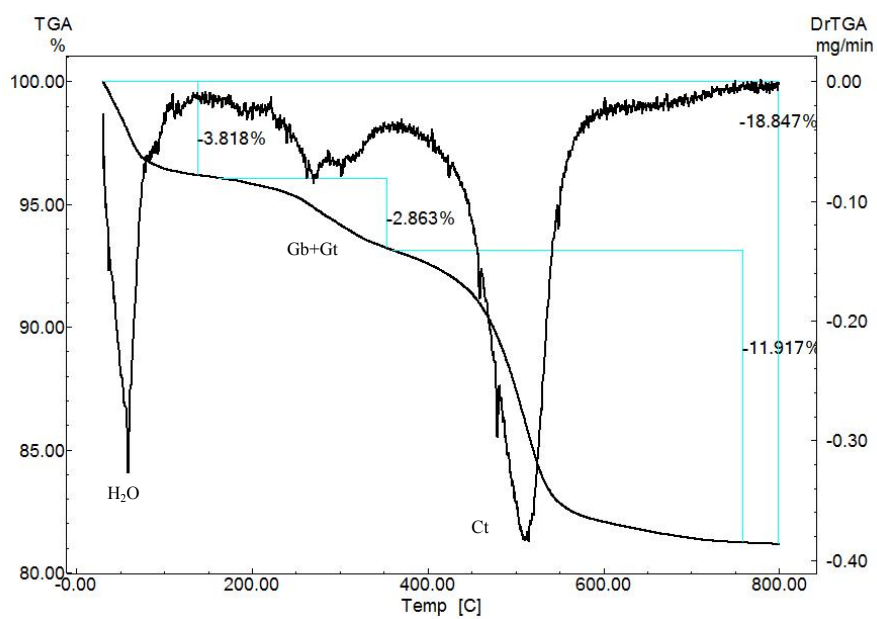
Na fração areia do LV foi verificado pico de difração de baixa intensidade para a ilmenita, indicando sua presença em baixa quantidade (Figura 3). Na fração silte, este mineral apresentou pico com maior valor de intensidade e com base muito estreita, indicando estar presente em maior quantidade e em formas mais cristalinas. Na fração argila, todos os picos de difração foram de baixa intensidade, sendo possível identificar os minerais caulinita, gibssita, ilmenita e hematita.

Na amostra do LVA-V foi possível identificar claramente a predominância do mineral caulinita nas frações silte e argila, sendo identificado ainda o mineral anatásio na fração argila (Figura 4).

Picos de difração de maiores intensidades e com base estreita referentes à gibbsita foram identificados nas frações silte e argila do LVA-M, indicando que este mineral está presente em quantidade expressiva e em formas bem cristalinas, sendo identificado também a presença de goethita na fração argila deste solo (Figura 5).



a)



b)

Figura 1. Difratomogramas de a) Raios-X e b) ATGs da fração argila do Cambissolo Háplico (CX).

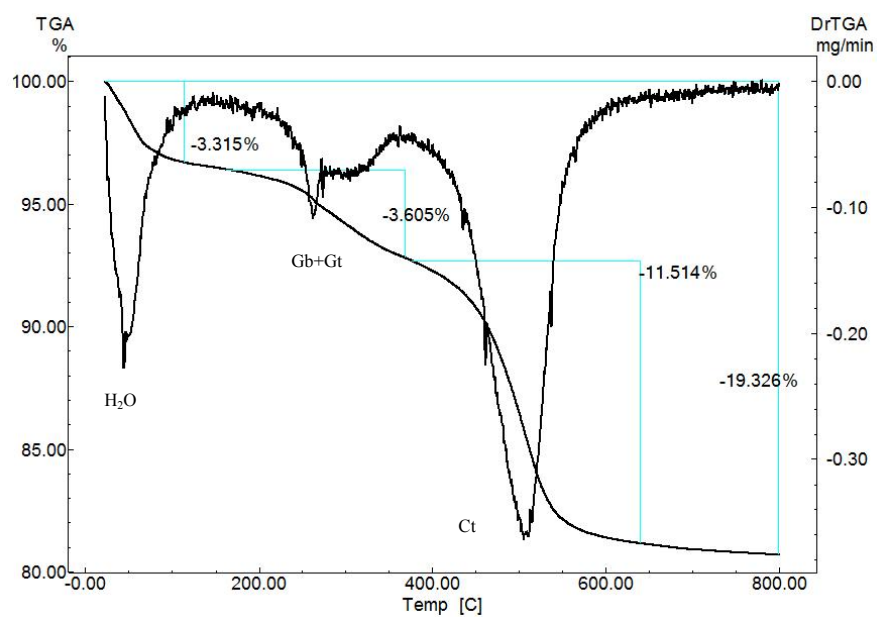
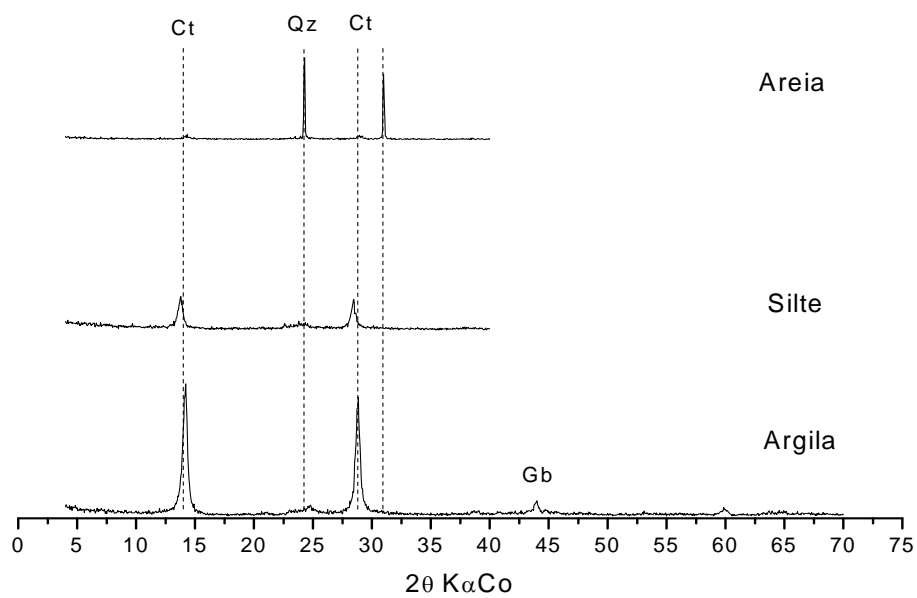


Figura 2. Difratoformas de a) Raios-X e b) ATGs da fração argila do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVA).

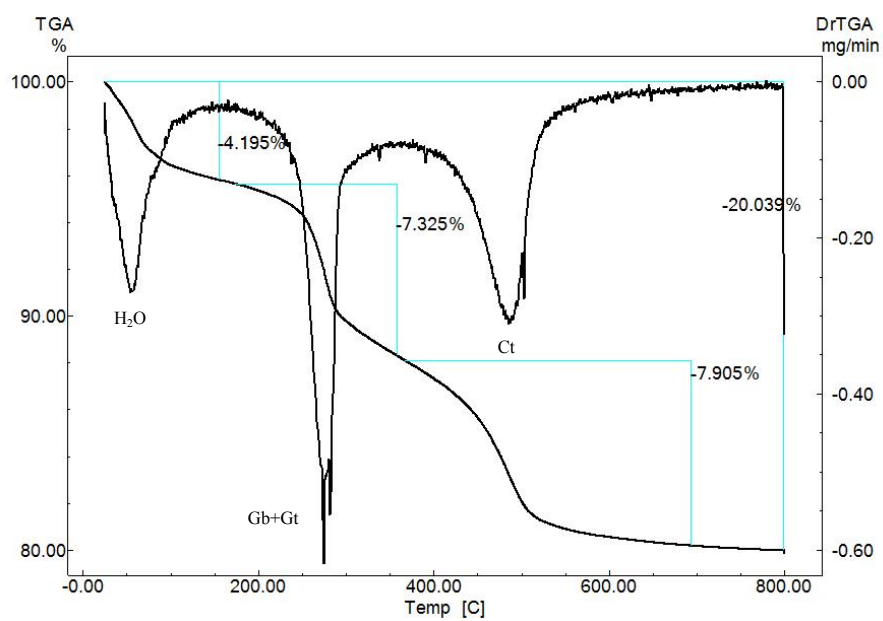
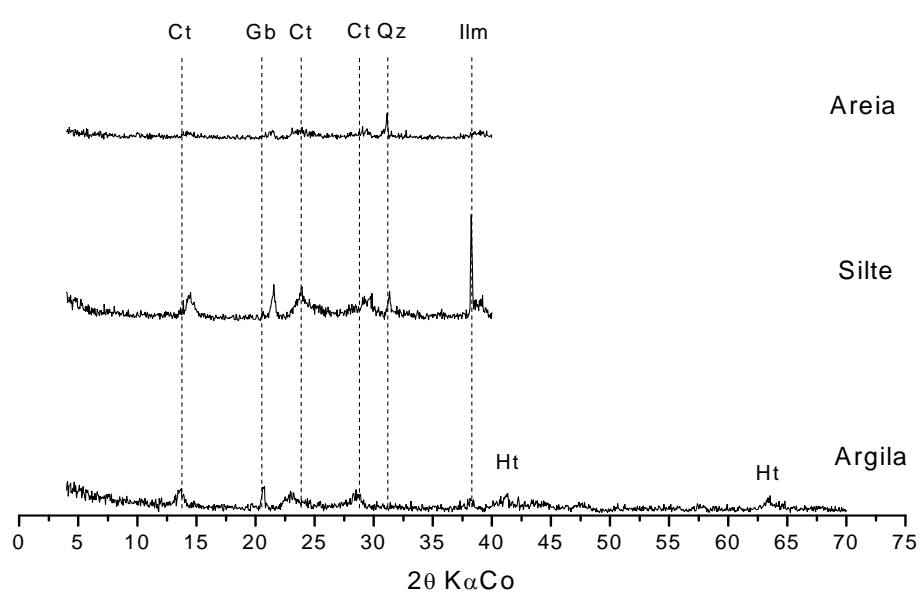


Figura 3. Difratoformas de a) Raios-X e b) ATGs da fração argila do Latossolo Vermelho distroférico (LV).

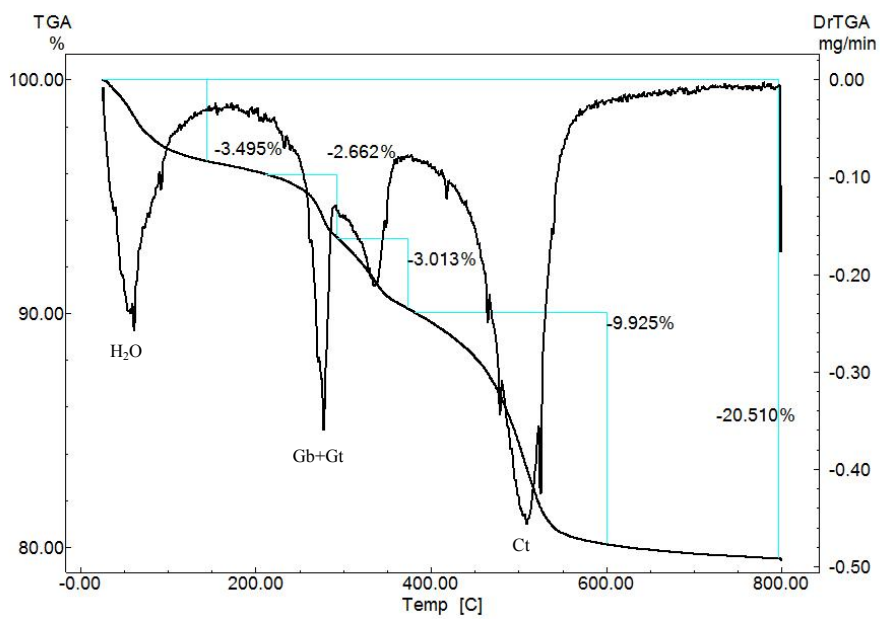
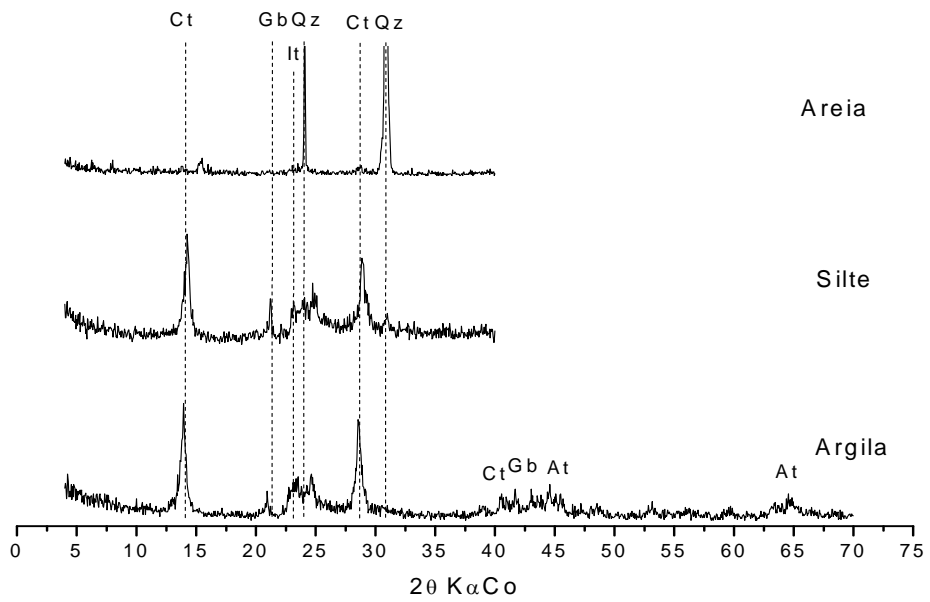


Figura 4. Difratoformas de a) Raios-X e b) ATGs da fração argila do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVA-V).

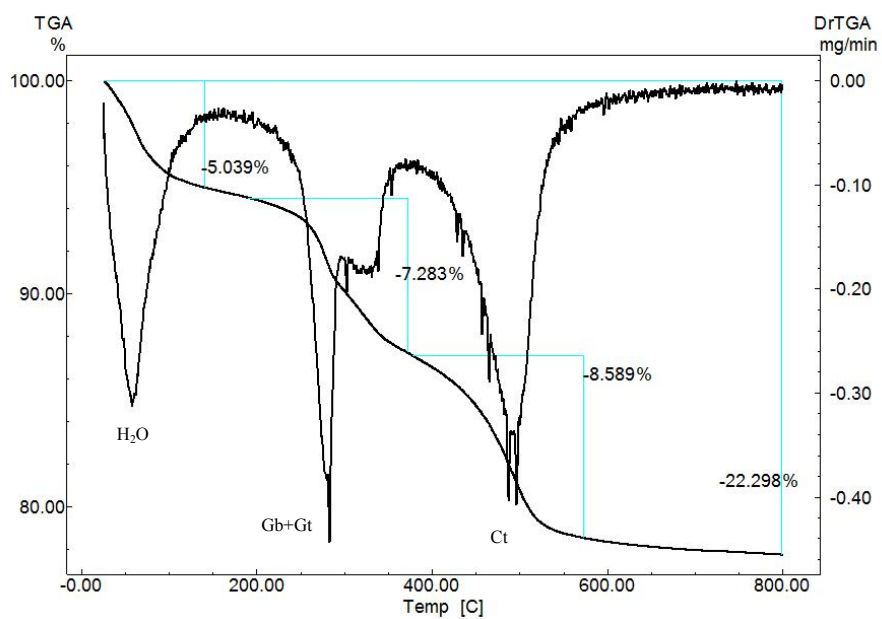
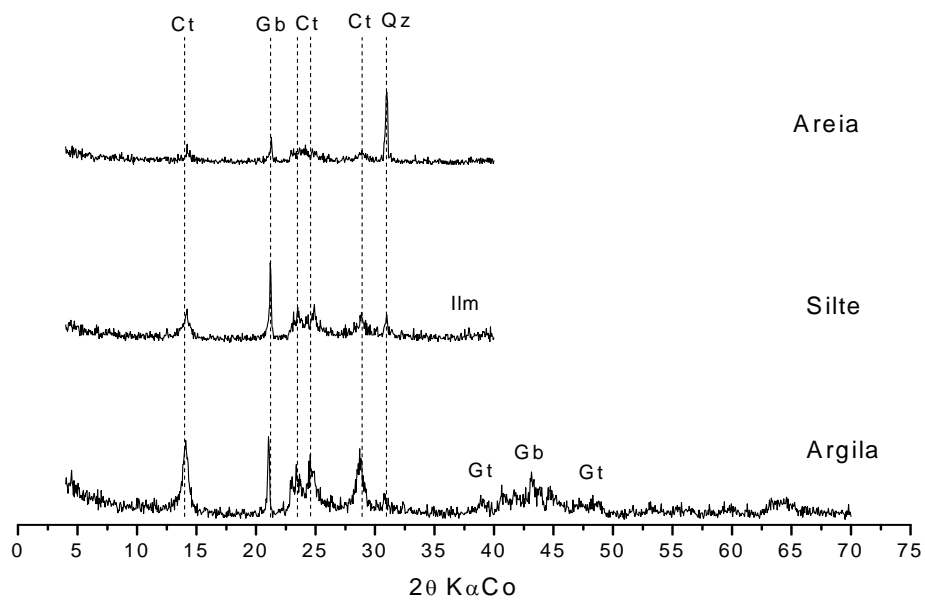


Figura 5. Difratoformas de a) Raios-X e b) ATGs da fração argila do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVA-M).

A determinação da razão hematita/hematita+goethita, para quantificação destes minerais, é mais adequadamente realizada utilizando dados dos picos de difração destes minerais da análise de difração de Raios-X. Porém, não foi possível utilizar a referida análise para esta quantificação, uma vez que os referentes picos apresentaram baixas intensidades, provavelmente pela alta velocidade de cobertura das lâminas, de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$. Desta forma, optou-se pelo uso do Fator Vermelho (FV), sugerido por Santana (1984), para determinação da razão hematita/hematita+goethita, utilizando os dados de matiz, croma e valor dos solos úmidos. O FV, ou índice vermelho (IV), têm relação direta com a hematita (Torrent et al., 1980; 1983), e para solos de Minas Gerais foram encontrados altas e significativas correlações desses índices com a razão hematita/hematita+goethita por Fernandes (2000), com valores de r superiores a 0,8, utilizando a escala de cor de Munsell.

A análise termo-gravimétrica possibilita a quantificação com maior exatidão dos minerais gibbsita, caulinita e goethita, minerais estes passíveis de perda de água estrutural com o aquecimento, possibilitando determinar a perda de massa e consequente quantificação destes minerais. Amostras de argila natural dos solos avaliados foram submetidas à análise termo-gravimétrica e as respectivas curvas de perda são apresentadas nas Figuras 1 e 2. Com exceção do LVA-V, não foi possível diferenciar as perdas de massa da gibbsita e goethita com exatidão, uma vez que estes minerais perdem suas águas estruturais em faixas de temperatura muito próximas. Assim, para os demais solos, toda a perda de massa referente a gibbsita + goethita foi inicialmente creditada a gibbsita. Após quantificação da goethita pelo método anteriormente citado (FV), foi descontado do valor encontrado pela análise de ATG para estimar a quantidade de gibbsita presente. Maior confiabilidade na estimativa da quantidade de gibbsita deve ser conseguida quando se utiliza amostra desferrificada para esta análise.

De maneira geral, caulinita e gibbsita foram identificados em todas as amostras. Não foi identificada a presença de goethita na amostra do LV e a conformação da curva de perda para goethita no PVA e LVA-M indicam que este mineral apresenta-se em formas menos cristalinas.

A caulinita é o principal mineral que compõe a fração argila dos solos (Tabela 6), resultando baixa capacidade de adsorção de arsênio devido ao predomínio de cargas de superfície negativas. Além de ser adsorvido pelos demais minerais da fração argila (óxidos e hidróxidos de Fe e Al), com cargas de superfície positiva, o As pode também ser adsorvido pelos

grupos funcionais positivamente carregados AlOH_2^+ das bordas das camadas de silicatos (Manning e Goldberg, 1996).

Com exceção da amostra LVA-V, as demais apresentaram soma de todos os minerais com valores superiores a 98 dag kg^{-1} , o que pode ser considerado adequado para as análises mineralógicas (Martins, 2000). O menor valor para o LVA-V pode estar associado à presença de outros minerais na fração argila, como o anatásio, ou ainda pela influência do pico da goethita apresentado na ATG para este solo (Figura 2).

Tabela 6. Mineralogia da fração argila dos solos a partir dos valores de fator vermelho e perdas na análise do ATG

| Solo | Hematita | Goethita | Caulinita | Gibbsita | Total |
|---------------------|----------------------|----------|-----------|----------|---------------|
| | dag kg^{-1} | | | | |
| CX ^{1/} | 6,46 | 5,50 | 85,43 | 2,45 | 99,84 |
| PVA ^{2/} | 7,52 | 5,01 | 82,54 | 5,06 | 100,13 |
| LV ^{3/} | 21,31 | 1,36 | 56,67 | 18,91 | 98,25 |
| LVA-V ^{4/} | 4,37 | 10,20 | 67,15 | 7,42 | 89,14 |
| LVA-M ^{5/} | 0,57 | 18,58 | 61,57 | 19,98 | 100,70 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

3.3. Adsorção de arsênio.

As concentrações de As utilizadas na determinação de sua adsorção pelo solo e a relação solo:solução utilizada permitiram alcançar o patamar máximo de adsorção para todos os solos (Figura 6). O ajuste da equação de Langmuir com os dados pode ser considerado bom, com valores de coeficientes de determinação superiores a 0,85 e 0,89 para as formas hiperbólica e linearizada, respectivamente (Tabela 7).

Embora a equação de Langmuir represente uma função hiperbólica e baseia-se no fato que a adsorção ocorra em sítios uniformes com recobrimento em monocamada (Atkins, 1994), o ajuste através de sua linearização para determinação da adsorção de fósforo (P) é amplamente utilizado para solos brasileiros, pois mostra a existência de até três regiões de adsorção, sendo o cálculo da adsorção melhor representado quando se utiliza a segunda região de adsorção (Muljad et al., 1966).

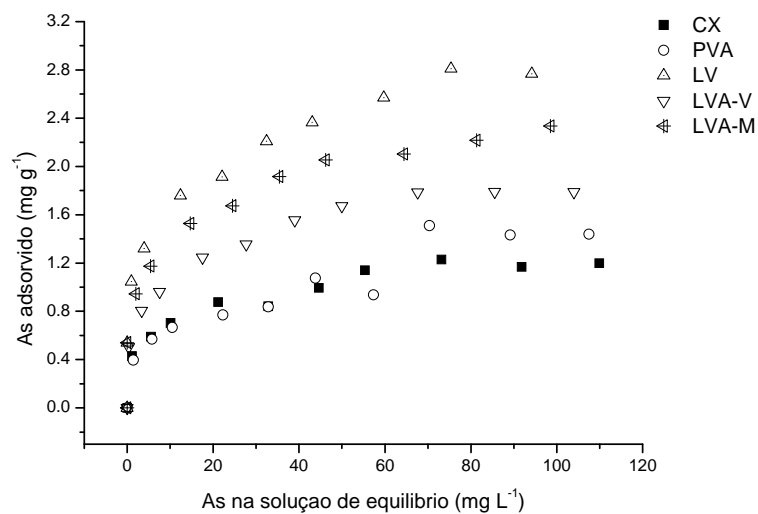


Figura 6. Adsorção de arsênio para os diferentes solos avaliados.

A existência de diferentes regiões de adsorção, observada pelas diferentes inclinações que a curva de CMA na forma linearizada pode assumir, foi claramente observada apenas para a amostra CX (Figura 7). De maneira geral, parece haver clara distinção na existência de diferentes regiões de adsorção entre os solos mais jovens (CX e PVA) e os solos mais intemperizados (LV, LVA-V e LVA-M).

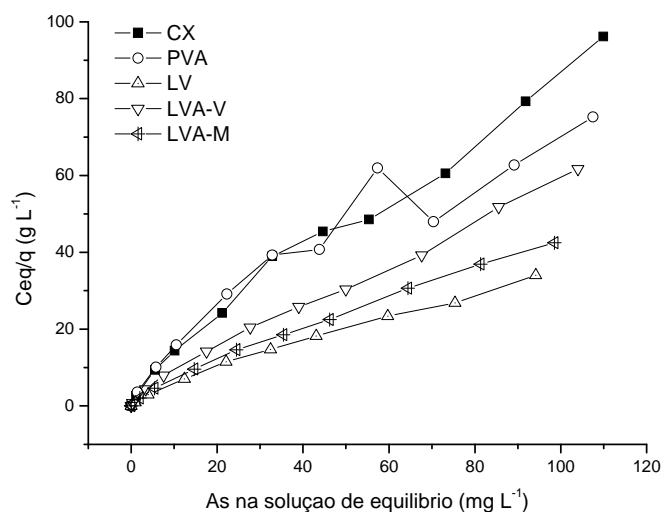


Figura 7. Curvas de adsorção de arsênio na forma linearizada para os diferentes solos avaliados.

Os resultados de CMAAs e EL (Tabela 7) foram muito semelhantes para as duas formas de ajustes, com valores médios de CMAAs iguais 1,92 e 1,94 mg g⁻¹, para as formas hiperbólica e linear, respectivamente.

Tabela 7. Capacidade máxima de adsorção de arsênio^{1/} (CMAAs) e constante relacionada à energia de ligação^{1/} (EL) ajustados pela equação de Langmuir em sua forma hiperbólica e linearizada

| Solo | Forma Hiperbólica | | Forma linearizada | |
|---------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| | CMAAs | EL | CMAAs | EL |
| | mg g ⁻¹ | (mg L ⁻¹) ⁻¹ | mg g ⁻¹ | (mg L ⁻¹) ⁻¹ |
| CX ^{2/} | 1,21 ± 0,02 | 0,17 ± 0,01 | 1,21 ± 0,11 | 0,25 ± 0,18 |
| PVA ^{3/} | 1,59 ± 0,12 | 0,06 ± 0,01 | 1,51 ± 0,04 | 0,08 ± 0,01 |
| LV ^{4/} | 2,65 ± 0,07 | 0,26 ± 0,02 | 2,82 ± 0,06 | 0,23 ± 0,01 |
| LVA-V ^{5/} | 1,88 ± 0,56 | 0,19 ± 0,09 | 1,86 ± 0,60 | 0,28 ± 0,18 |
| LVA-M ^{6/} | 2,25 ± 0,06 | 0,22 ± 0,01 | 2,31 ± 0,03 | 0,24 ± 0,06 |
| Média | 1,92 ± 0,56 | 0,18 ± 0,08 | 1,94 ± 0,64 | 0,22 ± 0,08 |

^{1/}Média ± desvio padrão. ^{2/}Cambissolo Háplico; ^{3/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{4/}Latossolo Vermelho; ^{5/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

Campos et al., (2007), trabalhando com 17 Latossolos brasileiros, obteve valores de CMAAs entre 0,75 e 3,45 mg g⁻¹, com média igual a 2,01 mg g⁻¹, valor próximo a média encontrada para os Latossolos avaliados neste trabalho, que foi de 2,26 mg g⁻¹. As demais classes de solo avaliadas obtiveram valores inferiores aos encontrados para os Latossolos, no entanto, superiores a alguns Latossolos estudados por estes autores, mostrando a importância da composição mineralógica no estudo da adsorção de As.

Solos com capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) entre 1,0 e 2,5 mg g⁻¹ são considerados solos com média capacidade de adsorção (Curi et al., 1988). A extrapolação desta classificação no estudo da adsorção de As tem grande significado ambiental, dada a importância dos solos em reter este elemento e a possibilidade de torná-lo menos disponível no ambiente. Baseado no fato de que a variação da composição mineralógica dos Latossolos avaliados por Campos et al., (2007) e os avaliados neste trabalho abrangem grande proporção dos solos brasileiros, tomou-se o intervalo entre zero e o maior valor de CMAAs dividido por 3 para estabelecer três classes quanto a capacidade máxima de adsorção de As. Na Tabela 8 são apresentadas as classes e os limites de CMAAs correspondentes.

Tabela 8. Classes quanto à capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) para Latossolos.

| Classe | Faixa de CMAAs |
|--------|--------------------|
| | mg g ⁻¹ |
| Baixa | 0 – 1,15 |
| Média | 1,15 – 2,30 |
| Alta | > 2,30 |

Os intervalos ou faixas definidas para o As são semelhantes aos intervalos sugeridos para o P por Curi et al., (1988), corroborando a afirmação de que fosfato e arsenato possuem comportamentos muito semelhantes no solo.

Considerando este critério, com exceção do LV, que se classifica como alta capacidade de adsorção de As, todos os demais solos são enquadrados na classe de média capacidade. Mesmo que o CX e o PVA possuam baixa quantidade de óxidos de Fe e Al, aproximadamente 15 %, estão na classe de média CMAAs, mostrando uma possível importância da caulinita na adsorção de As, através dos grupos funcionais OH e OH₂ presentes nas bordas deste mineral. Isto deverá ser mais importante quanto maior for a superfície específica deste mineral.

A CMAAs, ajustada pela forma hiperbólica, correlacionou-se positiva e significativamente com a proporção de argila e o teor de Fe extraído por DCB (Tabela 9). A importância da argila no fenômeno de adsorção está associada à sua maior superfície reativa, em comparação com as demais frações do solo (Curi e Camargo, 1988; Silva, 1999). No entanto, o Fed, que representa os óxidos e hidróxidos de Fe livres cristalinos e mal cristalizados, apresenta maior correlação, sendo capaz de melhor prever a adsorção de As nos solos. O baixo valor de correlação entre a CMAAs e o Feo indica que a adsorção de As nestes solos é pouco influenciada pelos óxidos e hidróxidos de Fe pouco cristalinos, como ferridrita e lepidocrocita. A baixa quantidade destes minerais (Tabela 4) está associada a solos mais bem drenados, não havendo grandes variações no potencial redox (Ranno, 2007). As correlações entre CMAAs e P-rem e entre CMAAs e Fe₂O₃, apesar de não significativas, foram altas. No caso do P-rem, isto pode ser explicado pelo fato de a determinação de P-rem representar não só fenômeno de adsorção de P, mas também precipitação deste elemento, uma vez que é utilizada uma alta concentração para sua determinação, igual a 60 mg L⁻¹. Neste trabalho, os devidos cuidados foram tomados, visando evitar precipitação de arsenato na determinação da CMA.

A EL apresentou correlação significativa apenas com o P-rem, sendo neste caso negativa, ou seja, a EL diminui com o aumento do P-rem, ocorrendo o mesmo para a CMAAs. Isto indica que quando o valor de P-rem é alto há baixa afinidade do As com a fase sólida do solo, com menor energia de ligação entre eles, assim como observado para fosfato.

Tabela 9. Correlações entre CMAAs e EL com algumas características do solo

| | CMAAs | EL |
|--|--------------|-----------|
| pH | -0,01 | -0,38 |
| V % | -0,21 | -0,55 |
| MO | -0,31 | -0,51 |
| P-rem | -0,81 | -0,90* |
| Argila | 0,95* | 0,79 |
| Fed | 0,98** | 0,78 |
| Feo | 0,39 | -0,17 |
| Fe ₂ O ₃ (at. Sulfúrico) | 0,86 | 0,73 |

Apesar do pH regular expressivamente a mobilidade do As no solo (Zhang et al., 2008), não foi encontrada correlação entre esta variável e a CMAAs. No entanto, trata-se de uma determinação simples e que auxilia o entendimento da dinâmica deste elemento no solo. A adsorção de As(V) aumenta com a diminuição do pH até certos limites (em torno de 4), ocorrendo o inverso para As(III) (Goldberg, 1986). Além disso, solos com menores valores de pH parecem favorecer a oxidação do As(III) para As(V) (Sun e Doner, 1998), diminuindo sua toxicidade. Outro importante fenômeno influenciado pelo pH é o tipo de ligação entre o As e as micelas do solo, havendo provável predomínio das ligações bidentadas em detrimento às monodentadas com o decréscimo do pH (Jain et al., 1999), onde o As(III) passaria a ser menos competitivo para o sítio de ligação bidentada que a ligação monodentada de adsorção do As(V).

O estudo de superfícies de adsorção e os tipos de ligação presentes com os elementos adsorvidos são possíveis através de técnicas mais sofisticadas, como a espectroscopia de infravermelho e a espectrometria de raios-X (EXAFS e XANES). O uso de métodos de extração sequencial auxilia também no entendimento do fenômeno, uma vez que diferentes formas de ligação em solos e sedimentos podem ser seletivamente extraídas por diferentes extratores (Sun e Doner, 1996).

Analisando a mineralogia dos solos, a CMAAs correlacionou-se significativamente e de maneira negativa com as quantidades estimadas de caulinita e positiva com os de gibbsita presentes na fração argila (Figura 8a). Apesar de não ter sido verificada correlação da CMAAs com os minerais hematita e goethita isoladamente, com a soma destes a correlação foi significativa ($r = 0,97^{**}$). A soma dos óxidos de Fe e Al (hematita, goethita e gibbsita) também apresentou correlação significativa com a CMAAs ($r = 0,96^*$), porém inferior à soma de hematita e goethita (Figura 8b). Isto provavelmente explica a correlação existente entre a CMAAs e a quantidade de caulinita, que na verdade não deve estar relacionada a este mineral, mas sim ao somatório dos demais, que possuem densidade de carga positiva para valores de pH normalmente encontrados nos solos.

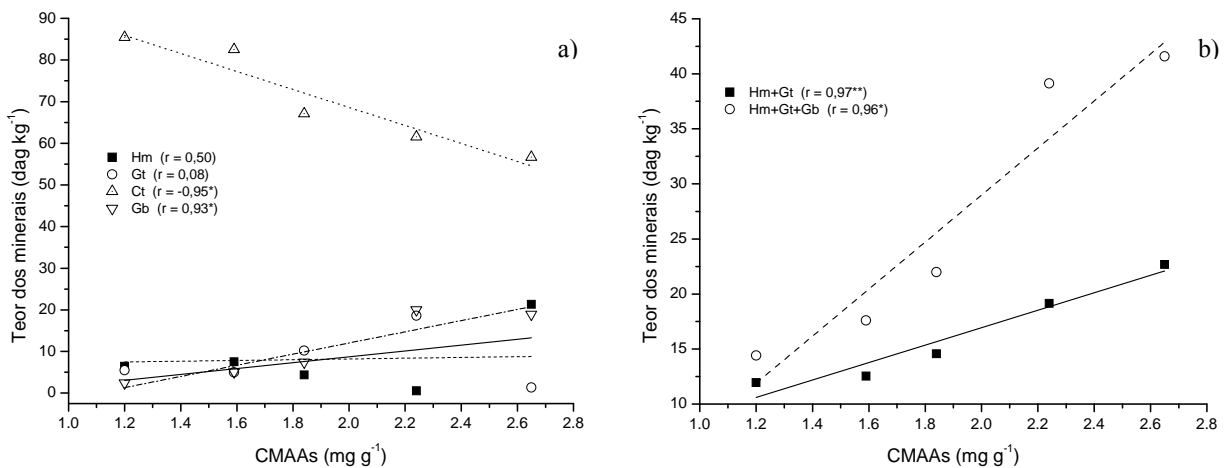


Figura 8. (a) Correlação entre a capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs) e as quantidades estimadas de hematita, goethita, caulinita e gibbsita e (b) correlação entre a CMAAs e a soma das quantidades estimadas de hematita+goethita e hematita+goethita+gibbsita.

Não foi verificada correlação significativa entre CMAAs e a soma dos minerais goethita e gibbsita. Isto indica que a adsorção de As está mais relacionada aos minerais hematita e gibbsita, diferente do que ocorre para o P, onde a goethita apresenta relevância na CMAP (Torrent et al., 1994; Borggaard, 1983; Bahia Filho, 1982).

Existem divergências quanto à capacidade de adsorção destes minerais na literatura. Alguns trabalhos mostram maior adsorção de As pela goethita, comparativamente a gibbsita, com valores de 15,7 e 4,6 mg g^{-1} , para goethita sintética (Sun e Doner, 1996) e gibbsita natural

(Ladeira e Ciminelli, 2004), respectivamente, a pH 5,5. Isto se deve, provavelmente, a diferença de superfície específica destes minerais, que segundo estes autores, foram de 80,2 e 13,5 m² g⁻¹ para goethita e gibbsita, respectivamente. Já Silva (2008), trabalhando com materiais sintéticos, encontrou valores de área superficial iguais 20,6 e 45,7 m² g⁻¹ e CMAAs a pH 5,5 iguais a 7,57 e 17,08 mg g⁻¹, para goethita e gibbsita, respectivamente. Diante disto, a maneira mais adequada de apresentar resultados de adsorção seria massa do adsorvido (mg) por unidade de área superficial (m²). Se assim fossem apresentados os dados acima, seria possível verificar que em todos os casos há maior adsorção de As pela gibbsita. Isto sugere que os sítios de troca presentes na gibbsita apresentam maior afinidade pelo As, e nesse caso, a troca de ligantes ou a estabilidade da ligação com os grupos OH^{-1/2} seriam facilitadas.

No caso do estudo de solos, com presença de vários minerais, propõe-se a determinação da área superficial média da fração argila para complementar as avaliações de capacidade máxima de adsorção. A existência de diferentes minerais nos solos, principalmente os minerais da fração argila, com diferentes áreas superficiais, resulta em diferentes capacidades de adsorção. Neste sentido, a importância destes minerais na adsorção de As poderia ser avaliada através das correlações existentes entre a quantidade de cada mineral e a CMAAs.

Uma ordem decrescente de CMAAs pelos oxi-hidróxidos de Fe e Al sugerida por Woolson et al. (1971), Anderson e Malotky (1979), Golderg (1986) e Wilkie e Hering (1996) seria: óxidos de Fe amorfo = hidróxidos de Al amorfo > óxidos de Fe > hidróxidos de Al > Ca (trocável com H₂SO₄). De acordo com os resultados das correlações encontradas neste estudo é possível estabelecer a seguinte ordem decrescente de adsorção de As pelos minerais bem cristalinos: gibbsita > hematita > goethita. Resultado semelhante foi encontrado por Silva (2008), que avaliou a adsorção de cada mineral sintético, sugerindo a seguinte ordem decrescente de adsorção de As, por unidade de área: hidróxido de alumínio > ferrihidrita > goethitas com substituição Al > gibbsita > hematita > goethita. Este autor ainda mostrou que quando a goethita apresenta substituição por Al, sua capacidade de adsorção de arsenato aumenta, sendo superior ao encontrado para gibbsita.

É importante ressaltar o tipo de ligação presente, que no caso da gibbsita foi predominantemente do tipo bidentada-binuclear com o As(V), segundo resultados obtidos por Ladeira et al. (2001). Isto evidencia a estabilidade dessa ligação, possuindo importante

significado ambiental, como possível não redução de As(V) para As(III) em ambientes mais redutores.

A ocorrência de baixos coeficientes de correlação individuais indica que, para os solos avaliados, aos fatores considerados de forma isolada não podem ser atribuídas a explicação das variações na CMAAs observadas.

Considerando apenas as características mineralógicas foi ajustada a seguinte equação múltipla de regressão para prever a CMAAs dos solos avaliados:

$$\text{CMAAs} = 7,818 - 0,046\text{Ct} - 0,220\text{Hm} + 0,134\text{Gb} - 0,284\text{Gt} \quad (\text{R}^2 = 0,99)$$

ou, considerando também a soma de minerais:

$$\text{CMAAs} = 1,879 + 0,075(\text{Hm}+\text{Gt}) - 0,017\text{Ct} \quad (\text{R}^2 = 0,92)$$

Porém, a equação de regressão múltipla que melhor prediz a CMAAs, levando em consideração todas as características do solo (química, física e mineralógica) foi a seguinte:

$$\text{CMAAs} = 3,682 + 0,090\text{Fed} + 0,020\text{MO} + 0,033\text{P-rem} - 0,045\text{Ct} \quad (\text{R}^2 = 0,99)$$

Nenhuma das equações de regressão acima foi significativa a 5 % de probabilidade, pelo teste t. Dentre todas as características dos solos, o Fed, matéria orgânica, P-rem e a quantidade de caulinita são as variáveis que melhor predizem a adsorção de As pelos solos avaliados, indicando ser uma alternativa para cálculo da CMAAs em solos intensamente intemperizados e bem drenados, condição da maior parte dos solos brasileiros. Como foi verificada alta e significativa correlação entre CMAAs e a proporção de argila, a equação envolvendo estas duas variáveis também poderia ser utilizada para prever a CMAAs. Além disso, a determinação da proporção de argila é uma prática corriqueira no estudo de solos, sendo realizada na maioria dos laboratórios de análises de solo e consta dos levantamentos de solos realizados em todo o país. No entanto, é importante a caracterização da argila, devido à sua importância qualitativa, sendo que este efeito pode ser rapidamente avaliado por meio da determinação do As remanescente.

$$\text{CMAAs} = -1,112 + 0,052*(\% \text{Argila}) \quad (R^2 = 0,90)$$

No entanto, as tentativas de prever a CMAAs através das diferentes características avaliadas possui limitação devido ao pequeno número de solos estudados. Este trabalho permite estudar e relacionar a adsorção de As com a composição mineralógica dos solos estudados, sendo que, para a predição de sua magnitude para a maioria dos solos, há a necessidade de estudos complementares, incluindo um maior número de solos.

4. CONCLUSÕES

Os solos avaliados apresentaram grande diferenciação quanto às características físicas e químicas. No entanto, quanto à mineralogia, houve predomínio de caulinita na fração argila, havendo diferenciação nas quantidades dos demais minerais.

A quantidade isolada de gibbsita e o somatório hematita+goethita apresentaram as maiores correlações com a capacidade máxima de adsorção de arsênio. Não foi observada correlação entre a mineralogia dos solos e a constante relacionada à energia de ligação.

Os resultados das correlações entre as quantidades dos minerais presentes no solo e a capacidade máxima de adsorção de arsênio mostrou uma tendência de capacidade de adsorção para cada mineral, sendo neste trabalho a seguinte ordem decrescente: gibbsita > hematita > goethita.

O ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, dentre todas as características avaliadas, foi o atributo do solo que melhor descreveu a adsorção máxima de As nos solos. Portanto, seu uso é indicado para prever, de maneira simples e barata, a capacidade máxima de adsorção de arsênio de solos intensamente intemperizados e bem drenados. A proporção de argila também se apresenta com elevado potencial para tal predição. No entanto, para utilização destas variáveis com a finalidade de predição, são necessários que incluam estudos um maior número de solos.

5. LITERATURA CITADA

- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Bol. Inf. SBCS, 23:27-32, 2000.
- ANDERSON, M.A. e MALOTKY, D.T. The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH. J. Colloid Interface Sci. 72:413-427. 1979.
- ATKINS, P. W. Physical chemistry. 5.ed. Oxford: Oxford University Press. 279p. 1994.
- BAHIA FILHO, A.F.C. Índices de disponibilidade de fósforo em Latossolos do planalto central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 179p. (Tese de Doutorado). 1982.
- BORGGGAARD, O.K. Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. Clay Clays Miner., 31:230-232, 1983.
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, R.S.; ANTUNES, A.S.; SÁ E MELO MARQUES, J.J.G.; CURI, N. Teor e Capacidade Máxima de Adsorção de Arsênio em Latossolos Brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, Viçosa (MG), 31(6):1311-1327, 2007.
- CURI, N.; CAMARGO, O.A.; GUEDES, G.A.A.; SILVEIRA, J.V. Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil sudeste e sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3, Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS/SECS, p.267-282, 1988.
- CURI, N.; CAMARGO, O.A. Phosphorus adsorption characteristics of Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro. Part 1. Proceedings... EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, Rio de Janeiro, Brasil, p.56-63, 1988.
- DICK, D.P.; SCHWERTMANN, U. Características químicas, mineralógicas e morfológicas de microagregados de Oxissolos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, 1995, Viçosa. Resumos Expandidos... Viçosa: SBCS, p.262-264, 1995.
- EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2ª edição. Rio de Janeiro, 212p, 1997.
- EPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices - 3052. Washington, USA: Revision, December, CD-rom, 1996.
- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro. Viçosa, MG: UFV, 265p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.

- FERREIRA, L.; CURI, N.; LIMA, J.M. Formas de dispersão de solos, com altos teores de ferro e sua aplicação na avaliação indireta da erodibilidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24, 1993, Goiânia. Resumos... Goiânia: SBCS, p.161-162, 1993.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 58(3):627-646, 2001.
- FREIRE, O. Solos das regiões tropicais. Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, Botucatu, SP. 268 p. il., 2006.
- GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, p. 383-412, 1986.
- GOLDBERG, S. Chemical Modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide mineral. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:1154-1157, 1986.
- JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis – advanced course*. Madison: Prentice Hall, 895 p., 1979.
- JAIN, A. e LOEPPERT, R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29:1422-1430, 2000.
- JAIN A, RAVEN KP, LOEPPERT RH. Arsenite and Arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ.Sci.Technol.*, 33:1179-1184. 1999.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro, Part 1. *Proceedings...* Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, p.71-77, 1988.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, Amsterdam, 38:2087-2094, 2004.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; DUARTE, H.A.; ALVES, M.C.M. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:(8):1211-1217, 2001.
- LIVESEY, N.T. e HUANG, P.M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science*. 131:88-94. 1981.
- MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:121–131. 1996.

- MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Arsenic(III) and Arsenic(V) Adsorption on Three California Soils. *Soil Sci.* 162(12):886-895. 1997.
- MARTINS, E.S. Método integrado de caracterização mineralógica de solos profundamente intemperizados. Comunicado Técnico nº 37. EMBRAPA, 5p., 2000.
- McGEEHAN, S.L. e NAYLOR, D.V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Am. J.* 58:337-342, 1994.
- McKEAGUE, J. A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa Canadian: Society of Soil Science, 212 p., 1978.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. D. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian J. of Soil Sci.*, 46:13-22, 1966.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Australian J. of Soil Res.*, 19:333-342. 1981.
- MEHRA, O. P. e JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7 th Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals. p. 317-327. 1960.
- MULJADI, D.; POSNER, A. M.; QUIRK, I. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption: *J. Soil Sci.*, 17:212-229. 1966.
- NAMASIVAYAM, C. e SENTHILKUMAR, S. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:4816-4822, 1998.
- OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of American Proceedings*, 21:144-149, 1957.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50. 1978.
- POLYZOPOULOS, N.A.; KERAMIDAS, V.A.; KIOSSE H. Phosphate adsorption by some Alfisols of Greece as described by commonly used isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:81-84. 1985.
- RANNO, S.K; SILVA, L.S.; GATIBONI, L.C.; RHODEN, A.C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 31(1):21-28. 2007.
- RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). *R. Bras. Ci. Solo*, 29:297-300, 2005.

- SANTANA, D.P. Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil. West Lafayette: Purdue University, 129 p. PhD Thesis. 1984.
- SANYAL, S.K.; De DATTA, S.K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Adv. Soil Sci.*, 16:1-120. 1991.
- SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. of Am. J.*, 46(5):1099-1102, 1982.
- SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2.ed. – Rio de Janeiro. Embrapa Solos, 2006.
- SILVA, J. Effectiveness and stability of aluminium and iron oxides nanoparticles for arsenate adsorption. Viçosa, MG: UFV, 104p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2008.
- SILVA, J.R.T. Solos do Acre: caracterização física, química e mineralógica e adsorção de fosfato. Viçosa: UFV. 1999. 117p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- SINGH, D.B.; PRASAD, G. e RUPAINWAR, D.C. Adsorption technique for the treatment of As (V)-rich effluents. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 111:49-56, 1996.
- SMITH, E.; NAIDU, R. e ALSTON, A.M. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.*, 28:1719-1726, 1999.
- SMYTH, T. J. e NOVAIS, R. F. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. 1. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 399 p., 1999.
- SUN, X. e DONER, H.E. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.* 163:278-287, 1998.
- SUN, X. e DONER, H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161:865-871, 1996.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. e BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. *J. Soil Sci.*, 45:45-51, 1994.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H.. ALFAREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. *Soil Sci.*, 136:354-358, 1983.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. SCHULZE, D.G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequence in Spain. *Geoderma*, 23:191-208, 1980.
- VOUGHAN, D.J. Arsenic: Arsenic, Geochemistry and Mineralogy. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geogemistry, and Petrology*. Vol.2, Number 2, 2006.

WILKIE, J.A. e HERING, J.G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *J. Colloid Interface Sci.* 107:97-110. 1996.

WOOLSON, E.A.; AXLEY, J.H. KEARNEY, P.C. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in Soils: I Contaminated field soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 35:938-943. 1971.

ZHANG, H e SELIM, H.M. Reaction and Transport of Arsenic in Soils: Equilibrium and Kinetic Modeling. Chapter Two, *Advances in Agronomy*, vol. 98, p.45-115. 2008.

CAPÍTULO 2

DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM SOLOS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS

RESUMO

O arsênio (As) é um metalóide com forte potencial de toxicidade para os organismos. O teor de As nos solos, disponível para absorção pelas plantas, tem grande importância no estudo de sua ciclagem biogeoquímica. O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes extratores químicos quanto à capacidade de prever a disponibilidade de As em solos com diferentes composições mineralógicas. Para tal, foi estabelecido ensaio em casa de vegetação utilizando cinco solos, os quais foram acondicionados em vasos e receberam aplicação de cinco doses de As, equivalentes a 0; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 vezes a capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs) de cada solo, com valores que variaram de 0 a 1.060 mg dm⁻³. Plantas de sorgo (*Sorghum bicolor*) e crotalária (*Crotalaria spectabilis*) foram utilizadas como indicadoras da fração disponível. A disponibilidade de As foi avaliada por meio dos extratores químicos Mehlich-1, Mehlich-3, Ca(H₂PO₄)₂, DTPA e Resina trocadora de ânions. O As foi aplicado na forma de As₂O₃, devidamente preparado de forma a obter As exclusivamente de valência +5. Após um período de três meses de cultivo o material vegetal existente em cada vaso (raiz, caule e folha) foi coletado para determinação da biomassa produzida e dos teores de As. Foi observada correlação significativa ($r > 0,7$; $p < 0,01$) entre o teor disponível e o conteúdo de As na planta para os extratores Ca(H₂PO₄)₂ e DTPA apenas para o sorgo. No entanto, o DTPA mostrou baixa sensibilidade ao aumento da dose de As, com teores disponíveis variando de 0 a 1,57 mg dm⁻³. O teor disponível com Ca(H₂PO₄)₂ variou de 0 a 85,50 mg dm⁻³ e mostrou maior sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos. A ordem decrescente do potencial de predição do teor de As disponível nos solos foi: Ca(H₂PO₄)₂ > Mehlich-3 > Mehlich-1. Os extratores DTPA e resina trocadora de ânions não se mostraram promissores para tal determinação.

Termos de indexação: arsenato, biodisponibilidade, capacidade máxima de adsorção, sorgo, crotalária.

ABSTRACT

Arsenic (As) is a metalloid with strong toxicity potential to living organisms. The As content in the soil that is available for uptake by plants is of great importance in biogeochemical cycling studies. Thus, this study aimed to evaluate different soil extractants to predict the available As in soils with different mineralogical compositions. With this purpose, a test was established in the greenhouse using five soils. These soils were placed in pots and were subjected to five doses of As, equivalent to 0, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.4 times the maximum adsorption capacity of As (MACAs) of each soil, with values ranging from 0 to 1,060 mg dm⁻³. Species sorghum (*Sorghum bicolor*) and crotalaria (*Crotalaria spectabilis*) were used as indicators of the available fraction. The As availability was evaluated following chemical extraction, using Mehlich-1, Mehlich-3, Ca(H₂PO₄)₂, DTPA, and an anion exchange resin as extractants. Arsenic was applied in the form of As₂O₃, properly prepared in order to obtain only As(V). After three months, plant materials in each pot (root, stem and leaf) were collected for determination of biomass production and As content. Significant correlation ($r > 0.7$; $p < 0.01$) was observed between available and plant content for Ca(H₂PO₄)₂ and DTPA extractants only for sorghum. However, DTPA showed to be less sensitivity to the increase of As dose, with available content ranging from 0 to 1.57 mg dm⁻³. Ca(H₂PO₄)₂ available content ranged from 0 to 85.50 mg dm⁻³ and showed greater sensitivity to the arsenate buffer capacity of soil. The potential for predicting the plant available content in the soils decreasing into following order: Ca(H₂PO₄)₂ > Mehlich 3 > Mehlich-1. DTPA and the anion exchange resin are not suitable for such determination.

Index terms: arsenate, bioavailable, maximum adsorption capacity, sorghum, crotalaria.

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade de elementos químicos para as plantas é um assunto amplamente discutido, tendo seus primórdios no estudo de elementos benéficos visando à produção agrícola. Destaque é dado ao fósforo, para o qual já foram desenvolvidos cerca de 14 extratores químicos para se estimar o teor “disponível” para as plantas (Novais et al., 2007).

Atualmente, com a crescente preocupação ambiental, principalmente em relação à contaminação de solos e substratos com elementos tóxicos, o estudo da disponibilidade destes elementos nestes materiais tornou-se de grande importância. A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR) classifica a cada dois anos as substâncias mais perigosas para a saúde humana e, desde 1997, o arsênio (As) é o primeiro desta lista. Por apresentar particularidades no que se refere à sua toxidez, mobilidade e adsorção, o As se distingue da maioria dos elementos tóxicos. Por exemplo, por estar presente na forma de ânions, sua mobilidade no ambiente aumenta com o aumento do pH. O contrário ocorre com a maioria dos elementos traço tóxicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), que se tornam menos móveis com o aumento do pH. Além disso, muitos elementos tóxicos são imobilizados sob condições redutoras e o As é relativamente móvel nestas condições.

A concentração natural de As total nos solos varia entre 0,2 e 40 mg kg⁻¹, sendo constituinte de diversos minerais, estando presente nos solos devido ao intemperismo das rochas e atividades vulcânicas, entre outras (Giral et al., 2009). Além disso, existe o aporte antrópico que ocorreu em grande escala no passado pelo uso de pesticidas, herbicidas e conservantes de madeira contendo As (Bhattacharya et al., 2007).

A disponibilidade de As nos solos é determinada pelas propriedades do solo, notadamente pela composição mineralógica, teor de matéria orgânica, pH, potencial redox e teor de fosfatos (Caetano e Vale, 2002; Mandal e Suzuki, 2002; Tu e Ma, 2003; Warren et al., 2003; Cao e Ma, 2004). Devido à forte adsorção por oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, e pelas argilas em geral (Fordham e Norrish, 1983; McBride, 1994; Voigt et al., 1996; Hale et al., 1997; Mandal e Suzuki, 2002), a disponibilidade de As nos solos é baixa, com valores que representam entre 0,05 e 1,8 % do teor total deste elemento no solo, estimado a partir de diferentes extratores,

como CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, água, HOAc e $\text{NH}_4\text{-OAc-EDTA}$ (Bech et al., 1997; Baroni et al., 2004; Camm et al., 2004; Szakova et al., 2005).

O estudo da disponibilidade de As também deve levar em consideração a espécie de As presente no meio, visto que este elemento pode assumir até cinco estados de valência (Voughan, 2006), sendo predominantes, nos solos, os estados +3 e +5 (McGeeham e Naylor, 1994). A dinâmica, disponibilidade e toxicidade deste elemento varia de acordo com a espécie presente (Mello et al., 2007). Alguns estudos mostraram, por exemplo, haver oxidação de As(III) para As(V) durante os processos de extração do solo (Giral et al., 2009), levando a diferentes reações na planta. No entanto, o As(V) é a espécie química predominante nas condições de pH da maioria dos solos, entre 5 e 8 (Manning and Goldberg, 1997).

A absorção pelas plantas está diretamente relacionada aos riscos à saúde humana, uma vez que as plantas fazem parte da cadeia trófica. Neste sentido, muitos estudos com metais pesados têm mostrado que os riscos à saúde humana e animal não estão sempre correlacionados com os teores totais destes metais presentes nos solos. Isto porque toda a estimativa de risco ignora o componente biodisponível na avaliação do processo (Caussy, 2003), e baseia-se no princípio da precaução.

Devido às similaridades geoquímicas entre arsenato e fosfato, a adoção de métodos para análise, interpretação e comportamento do As no solo baseia-se nos estudos desenvolvidos para o fósforo, uma vez que a dinâmica do P no solo já foi intensamente estudada.

A avaliação da disponibilidade de determinados elementos para as plantas baseia-se na formulação ou identificação de extratores que melhor predizem a quantidade do elemento que em vegetais seriam capazes de absorver ao longo de seu ciclo. Para isto, deve-se levar em consideração a diferenciação quanto à capacidade de absorção das diferentes espécies, a variabilidade de solos e substratos existentes e, principalmente, as alterações químicas provocadas nos materiais com a utilização de diferentes extratores. Segundo Abreu et al. (2002), o sistema mais empregado nas pesquisas para avaliar a disponibilidade de um elemento é o uso de extrator específico, no qual a quantidade extraída é correlacionada com a quantidade do elemento nas plantas. Porém, alguns trabalhos relacionam a disponibilidade de As por meio de resultados de extração sequencial, com uso de diversos reagentes, como ácidos acético, nítrico e fluorídrico; hidróxidos, oxidantes, entre outros (Luo et al., 2008, Georgiadis, 2006).

Diferentes extratores químicos têm sido utilizados para determinação do As disponível, o que leva a diferentes resultados, dificultando a comparação de dados e o entendimento do fenômeno. O Mehlich-3, por exemplo, foi considerado como o extrator de As mais adequado para alguns solos brasileiros (Ribeiro Jr., 2002), porém existe a necessidade de avaliação de outros extratores, que sejam sensíveis principalmente à diferenciação da composição mineralógica dos solos e substratos, além de serem capazes de retratar a diferença dos efeitos da absorção de elementos benéficos e tóxicos para as plantas.

Através do estudo da disponibilidade de As às plantas, é possível definir teores de As disponível no solo que leva a redução de 50 % da biomassa produzida, aqui denominado de T50. A definição destes valores para as diferentes espécies utilizadas para reabilitação de áreas contaminadas é de grande valia, e auxilia na seleção das espécies a serem utilizadas dependendo do nível de contaminação.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes extratores químicos quanto à capacidade preditiva da disponibilidade de As em solos e sugerir valores de T50 para as espécies sorgo (*Sorghum bicolor*) e crotalária (*Crotalaria spectabilis*).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem e caracterização dos solos

As características química, física e mineralógica dos solos utilizados são apresentadas no Capítulo 1.

2.2. Experimento em casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, utilizando vasos contendo 2 dm³ de solo. Duas espécies vegetais foram cultivadas em cinco solos que receberam cinco doses crescentes de As, constituindo um esquema fatorial 2 x 5 x 5, com três repetições, em um delineamento experimental em blocos casualizados, totalizando 150 unidades experimentais.

Previamente a montagem do experimento, as amostras de solo foram incubadas com carbonato de Ca e de Mg (4:1) durante 15 dias para correção do pH para aproximadamente 6,0. Após este período, foram aplicadas doses crescentes de As, equivalentes a 0; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4

vezes a CMAAs (Tabela 1), em seguida os solos foram incubados por mais 30 dias. O As foi aplicado na forma de solução de As_2O_3 (PA), que foi solubilizado em KOH e corrigido o pH para aproximadamente 5,5. Posteriormente, foi adicionado H_2O_2 suficiente para obtenção de potencial redox superior a 650 mV (aproximadamente 8 mL L^{-1}), de forma a obter apenas As(V) em solução. Após os trinta dias de incubação, os solos foram transferidos para os vasos, sendo coletadas sub-amostras para as determinações dos teores de As disponíveis. No solo restante no vaso foi realizada adubação com macro e micronutrientes.

Tabela 1. Doses de arsênio aplicadas em cada solo e capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) estimada pela isoterma de Langmuir

| Solo | Dose | | | | | CMAAs |
|---------------------|---------------------|------|-----|-----|------|--------------------|
| | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | |
| | mg dm^{-3} | | | | | mg g^{-1} |
| CX ^{1/} | 0 | 60 | 120 | 240 | 480 | 1,21 |
| PVA ^{2/} | 0 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1,59 |
| LV ^{3/} | 0 | 132 | 265 | 530 | 1060 | 2,65 |
| LVA-V ^{4/} | 0 | 92 | 184 | 368 | 736 | 1,88 |
| LVA-M ^{5/} | 0 | 112 | 224 | 448 | 896 | 2,25 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG).

A adubação com macronutrientes foi realizada na forma de solução, sendo misturado em todo o volume de solo. Foram aplicadas as doses de 100; 150 e 40 mg dm^{-3} de N, P e S, respectivamente. Não foi realizada adubação com K porque este foi aplicado juntamente com o As, na dose de aproximadamente 600 mg dm^{-3} . A adubação com micronutrientes foi realizada na forma de solução, parceladas em três aplicações (15, 30 e 45 dias após o plantio), nas doses de 0,81; 3,66; 4,00; 1,33; 0,15 e 1,56 mg dm^{-3} de B, Mn, Zn, Cu, Mo e Fe, respectivamente (Alvarez V., 1974).

Foram utilizados sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) e crotalária (*Crotalaria spectabilis* Roth.) como plantas indicadoras do As disponível nos solos. Estas espécies foram selecionadas buscando-se contrastar espécie sensível com espécie tolerante ao As sendo o sorgo tolerante e a crotalária sensível.

As sementes de crotalária foram dispostas em papel Germitest que foram transferidos para um germinador a 25 °C por 5 dias. Após este período, oito plântulas foram transplantadas

para cada vaso, sendo realizado o desbaste 15 dias depois, de forma a permanecer apenas cinco plântulas em casa vaso. As sementes de sorgo foram semeadas diretamente nos vasos, sendo colocadas, aproximadamente, cem sementes por vaso, não havendo posterior desbaste.

O experimento foi conduzido durante 60 dias, sendo realizadas três irrigações diárias com água deionizada. Decorrido este período, todo o material vegetal foi coletado, preparado (lavagem das raízes, secagem e moagem) e pesado para obtenção da matéria seca. Amostras da parte aérea e raízes foram submetidas à digestão nitro-perclórica (Tedesco et al., 1995) para a determinação do conteúdo de As. A determinação do teor de As na solução de digestão foi realizada em equipamento ICP-OES.

2.3. *Extratores químicos*

Para determinação dos teores disponíveis de As nas amostras de solo foram utilizados os seguintes extratores: Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) (Mehlich, 1953), Mehlich-3 ($\text{NH}_4\text{F } 0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{COOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{HNO}_3 \text{ } 0,013 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{EDTA } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$) (Mehlich, 1984), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $7,4 \text{ mol L}^{-1}$, em $\text{HOAc } 2 \text{ mol L}^{-1}$ (Hoeft et al., 1973), DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético), além da resina trocadora de ânions (Amer et al., 1955). Todas as amostras foram submetidas às extrações em triplicata e provas em branco foram adicionadas. A quantificação do As em todos os extratos foi realizada por espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivelmente acoplado - ICP-OES, no comprimento de onda de 193,696 nm.

2.4. *Análises estatísticas*

As análises estatísticas foram realizadas verificando-se, na análise de variância, a homogeneidade das variâncias para as fontes de variação estudadas. A partir deste resultado, foi utilizada análise de regressão para estimar os teores de As disponíveis nos solos para cada extrator, o conteúdo de As nas plantas e a biomassa seca produzida em função das doses aplicadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação dos extratores químicos

O teor disponível de As aumentou com o aumento da dose deste elemento no solo, sendo ajustado o modelo linear para todos os extratores e solos (Figura 1). Com exceção da resina no LVA-M, os coeficientes de determinação foram superiores a 0,80. Os extratores DTPA e resina não mostraram sensibilidade ao acréscimo de As ao solo, com valores de As disponível próximos a zero, mesmo para as maiores doses aplicadas. As curvas dos demais extratores em função da dose aplicada apresentaram diferentes inclinações para os solos avaliados (Figura 1), o que os diferencia quanto a maior ou menor sensibilidade às variações do teor do elemento total no solo.

Valores semelhantes de As disponível em função da dose aplicada foram verificados para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ apenas para o CX e o PVA, sendo distintos para os demais solos. O $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi o extrator que apresentou maior variação nos teores de As disponíveis em função da dose aplicada para cada solo (Figura 1), indicando possuir maior sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos, ou seja, solos com diferentes características físicas, químicas e mineralógicas, possuem mecanismos de reposição do As em solução, ou torná-lo disponível. Um extrator químico adequado deve apresentar sensibilidade à capacidade tampão, além de apresentar estreita correlação com o conteúdo de As na planta ($r > 0,84$) (Alvarez V, 1996).

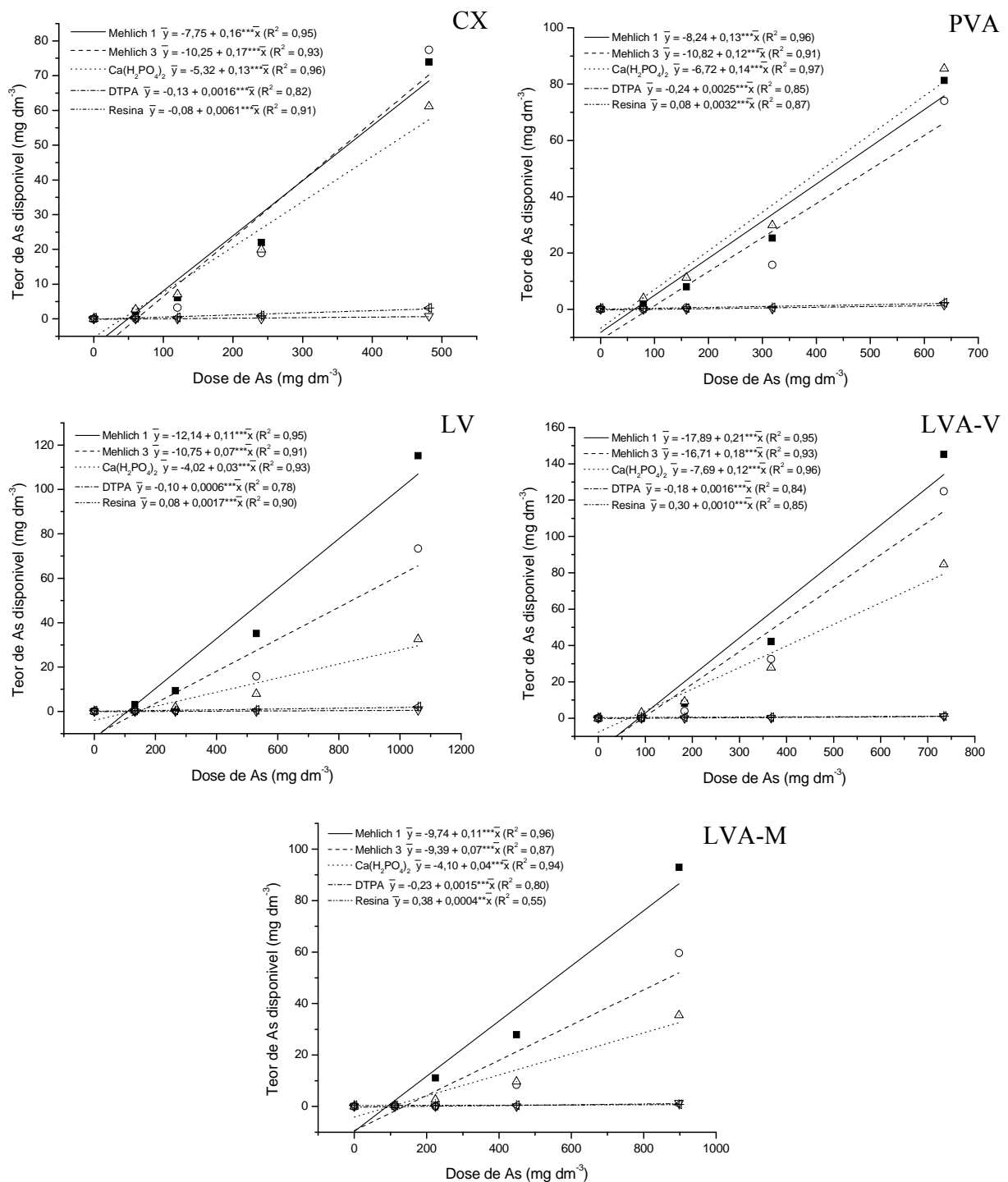


Figura 1. Teor de arsênio disponível pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3, Ca(H₂PO₄)₂, DTPA e Resina em função das doses de arsênio aplicadas a cada solo. **, ***: Significativo a 1 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Para auxiliar na avaliação da sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos, foram correlacionados os coeficientes das equações de regressão dos diferentes extratores, que representam a inclinação das retas, com a CMAAs, teor de argila e o Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, que refletem as diferenciações físicas, químicas e mineralógicas dos solos. Apenas o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ apresentou correlação significativa com estas variáveis do solo (Tabela 6), corroborando a afirmação de sua maior sensibilidade à capacidade tampão.

Tabela 6. Correlações entre os coeficientes das equações de regressão que representam a inclinação das retas para os diferentes extratores e algumas variáveis do solo.

| | Mehich 1 | Mehich 3 | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | DTPA | Resina |
|---------------|----------|----------|--------------------------------------|-------|--------|
| CMAAs | -0,50 | -0,78 | -0,91* | -0,71 | -0,77 |
| Argila | -0,63 | -0,85 | -0,99** | -0,76 | -0,67 |
| Fed | -0,53 | -0,78 | -0,94* | -0,81 | -0,66 |

*, **: significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente, pelo test t.

Para as duas espécies avaliadas, aproximadamente 82 % do As absorvido foi alocado nas raízes, portanto, houve pouca translocação deste elemento, contrariamente ao que ocorre com o P. Isto evidencia que as plantas utilizadas perceberam este elemento como tóxico e desenvolveram mecanismos de defesa.

A crotalária não respondeu linearmente ao aumento do teor de As disponível, apresentando também baixa correlação entre o conteúdo de As na planta e o teor disponível pelos diferentes extratores (Figura 2), não sendo uma espécie adequada para avaliar o potencial de diferentes extratores em estimar a fração disponível deste elemento no solo.

Em virtude de não possuir mecanismos de exclusão ao As, o sorgo apresentou respostas bem definidas ao aumento das doses de As, além de correlação positiva e significativa entre teor disponível e conteúdo na planta. Os extratores $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e DTPA apresentaram coeficiente de correlação superiores a 0,70 (Figura 2). O DTPA apresentou valor máximo de As disponível igual a $1,57 \text{ mg dm}^{-3}$ no PVA, correspondendo a 0,49 % do As total aplicado. Rodriguez et al., (2003), utilizando água deionizada como extrator químico para As, encontrou valor médio disponível igual a $1,39 \text{ mg kg}^{-1}$, que representou 0,15 % do total médio presente em 15 solos do oeste do Estados Unidos. Abreu et al. (2009) encontraram percentagens de As extraído por DTPA em relação ao As total de solos com diferentes teores de matéria orgânica variando de

0,0006 a 1,77 %. No entanto, estes autores utilizaram o DTPA para determinação da fração disponível em uma extração sequencial, onde ainda foram dosados o As ligado à matéria orgânica, aos óxidos de ferro cristalinos e não cristalinos e aos óxidos de manganês. Como o As capaz de ser absorvido pelas plantas não faz parte de todas estas frações (Giral, 2009), este extrator não é indicado para estimar a absorção de As pelas plantas.

O elevado coeficiente de correlação entre o conteúdo de As na planta e o teor extraído pelo DTPA (Figura 2) mostra que houve resposta do sorgo ao aumento da dose de As, mas a magnitude do fenômeno parece não ter sido devidamente retratada devido aos baixos teores disponíveis encontrados. Além disso, o DTPA apresentou baixa sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos.

Por outro lado, o maior teor disponível obtido com o extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi no PVA, (85,48 mg dm^{-3}), correspondendo a 13,4 % do As total aplicado. Percentagem semelhante foi encontrada por Rodriguez et al., (2003) utilizando fosfatos de sódio como extrator químico. Este autor encontrou valor igual a 10,5 % do total presente, com teor médio disponível de 131 mg kg^{-1} .

O percentual do teor médio disponível em relação ao total médio aplicado nas maiores doses de As dos Latossolos decresceu na seguinte ordem: Mehlich-1 (13 %) > Mehlich-3 (9 %) > $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (6 %) > Resina (0,15 %) > DTPA (0,001 %). Essa tendência sugere que a maior parte do As nestes solos está na matriz mineral dos solos e só pode ser liberado quando os óxidos de ferro e outros minerais são dissolvidos por um extrator químico forte (Anawar, 2008). Esta ordem variou para os solos CX e PVA, no entanto os extratores ácidos extraíram as maiores quantidades de As.

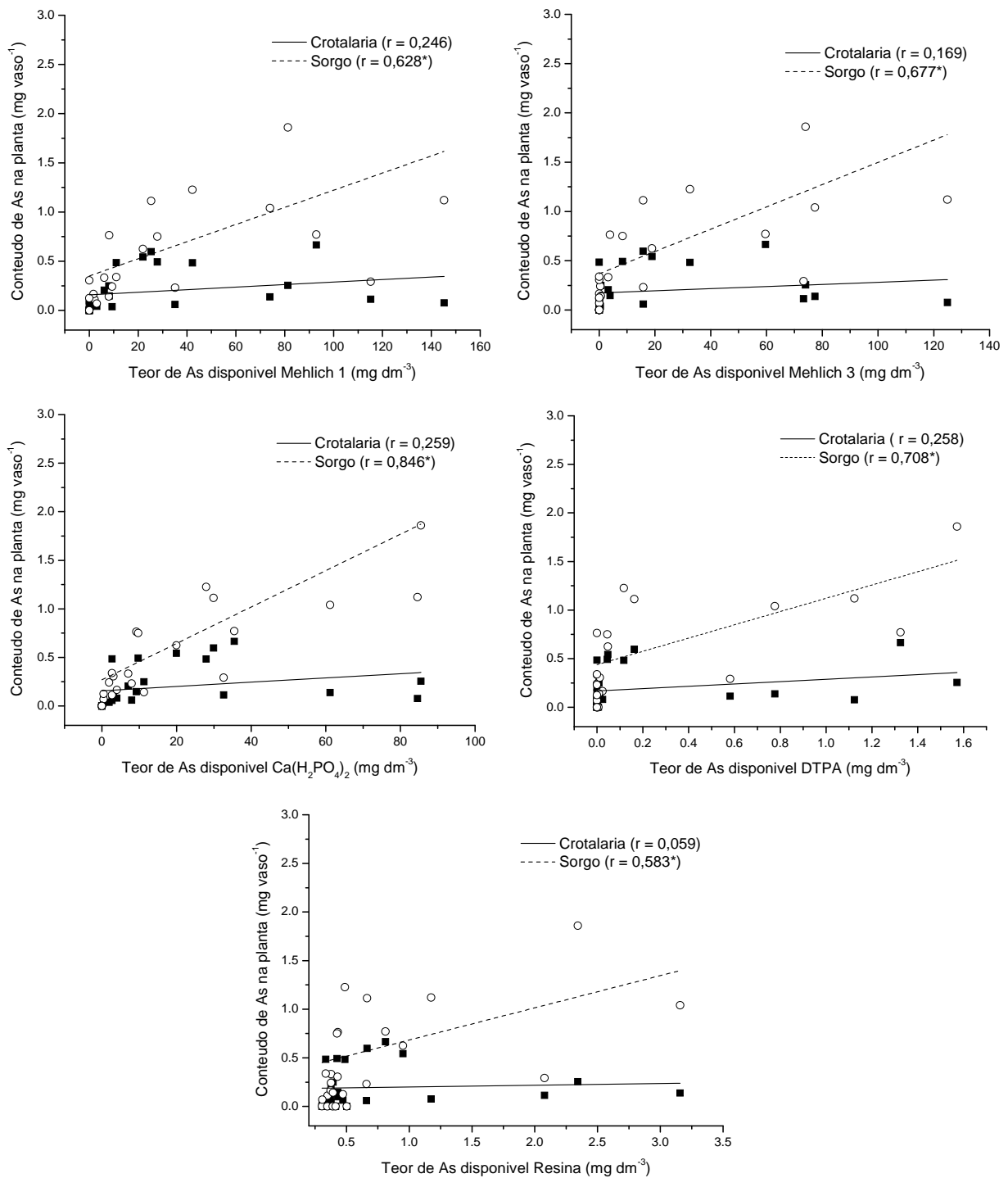


Figura 2. Correlações entre o conteúdo de As em plantas de crotalária e sorgo e o teor de As disponível determinado pelos diferentes extratores químicos avaliados. *: significativo a 5 % de probabilidade, pelo test t.

As maiores correlações entre teor disponível e conteúdo na planta encontradas por Anawar (2008) foram com os extratores acetato de sódio em ácido acético ($r = 0,69$) e Mehlich-1 ($r = 0,54$). Estes extratores retiraram 1,2 e 16 % do As total naturalmente presente nos solos avaliados, respectivamente, e foram sugeridos pelo autor como sendo os melhores extratores para prever o As biodisponível nos solos. O teor extraído de solos de área de mineração por uma mistura de fosfatos de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado por este autor, apresentou o mais baixo coeficiente de correlação ($r = 0,0093$) com o conteúdo de As em plantas de arroz. Por outro lado, Huang et al. (2005) e Cao e Ma (2004), utilizando NaH_2PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator, encontraram altas e significativas correlações entre teor de As disponível em solos ácidos e o conteúdo de As em plantas de arroz, espinafre, cenoura e alface. Isto indica que o tipo e a concentração do fosfato utilizado tem grande importância na determinação da fração de As disponível. Ainda, segundo Huang et al. (2005), este extrator apresentou melhores resultados que o extrator mais comumente utilizado para determinação do teor de As disponível em solos, o NaHCO_3 (pH 8,5) (Peryea, 2002; Bandyopadhyay et al., 2004). No entanto, o NaHCO_3 , originalmente utilizado para determinação das frações de P orgânico e inorgânico, não foi avaliado neste estudo.

A melhor capacidade dos fosfatos para prever o teor de As disponível pode ser atribuído à similaridade geoquímica desses ânions. É bastante conhecido que o fosfato compete com o arsenato pelos mesmos sítios de adsorção do solo (Alam et al., 2001; Smith et al., 2002; Violante e Pigna, 2002; Goh e Lim, 2004; Mukhopadhyay e Sanyal, 2004). O $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ é tido como um dos melhores extratores para expressar a disponibilidade de enxofre para as plantas devido ao fato de o fosfato adicionado ao solo deslocar o SO_4^{2-} adsorvido (Alvarez V., 2001). Apesar da similaridade de comportamento, o P e o As apresentam maior afinidade pelo complexo de troca.

A ordem decrescente de capacidade preditiva da disponibilidade de As nos solos avaliados foi a seguinte: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{Mehlich-3} > \text{Mehlich-1}$. O primeiro extrator tem características e comportamento no solo muito distintas dos demais, apesar de serem todos ácidos. O seu mecanismo de extração parece estar mais bem relacionado à capacidade das plantas em absorver o As.

O teor de As extraído pelo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ na maior dose de As aplicada apresentou alta e significativa correlação ($r = -0,98$ e $p < 0,01$) com o teor de óxidos de Al do ataque sulfúrico,

representando mais uma evidência da maior afinidade do As ao hidróxido de Al. Apesar de não significativa, altas correlações foram também ajustadas com a proporção de argila ($r = -0,86$), teor de Fe do ataque sulfúrico ($r = -0,85$), quantidade estimada de gibbsita ($r = -0,83$) e com o somatório Hematita+Goethita ($r = -0,83$) para os solos avaliados. Isto sugere que possivelmente este extrator retira principalmente o As adsorvido aos óxi-hidróxidos de Fe e Al em função do As adsorvido apresentar maior correlação com estes minerais. No entanto, deve-se ter em mente que correlação estreita não significa relação de causa-efeito. Além disso, a baixa quantidade extraída (aproximadamente 6 % do total) indica que este extrator desloca o As adsorvido à superfície das partículas do solo, e não de sua matriz, ou seja, o As que migra para o interior dos agregados. Resultado semelhante foi encontrado por Anawar (2008), trabalhando com fosfatos de sódio.

Alguns trabalhos mostram existir correlação significativa e positiva entre o teor de As disponível e o teor total de As nos solos (Huang et al., 2005, 2006; Baroni et al., 2004). A correlação entre o teor de As extraído pelo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e o teor de As nas maiores doses aplicadas nos solos avaliados foi de -0,68, não sendo significativa. Isto mostra a maior importância das características químicas, físicas e mineralógicas dos solos na avaliação da fração disponível do que o teor total. Ou seja, a sensibilidade à capacidade tampão tem grande importância neste fenômeno.

Os resultados encontrados neste trabalho corroboram com a afirmação de diversos autores (McLaughlin et al., 2000; Brun et al., 1998 e Sauv e et al., 1996) de que   cada vez mais reconhecido que a concentra o disponível   a que melhor prediz a biodisponibilidade e toxicidade de metais tóxicos no solo em rela o a concentra o total. Porém, o conhecimento dos teores totais   igualmente importante e utilizado como referência nas legisla es ambientais, por fornecer informa es a respeito da capacidade de reposi o de As   soluço do solo, o qual   controlado pela capacidade tampão de cada solo.

3.2. *Arsênio na planta*

De modo geral, o conteúdo de As nas plantas de crotalária, em fun o das doses aplicadas, ajustaram-se ao modelo quadrático (Tabela 7), com o maior conteúdo, $0,66 \text{ mg vaso}^{-1}$, observado para a dose de 898 mg dm^{-3} aplicada no LVA-M. Não houve resposta desta espécie ao aumento das doses de As no solo no LV. Melo (2006), trabalhando com a mesma espécie

cultivada em Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso, encontrou conteúdo máximo acumulado de aproximadamente 0,30 mg vaso⁻¹, em uma dose de 200 mg dm⁻³ de As.

Para o sorgo foram ajustados modelos lineares do conteúdo de As em função das doses aplicadas para os solos CX, PVA e LV e modelos quadráticos para os solos LVA-V e LVA-M (Tabela 7). O maior conteúdo encontrado foi de 1,23 mg vaso⁻¹ na dose de 367 mg dm⁻³ no solo LVA-V.

Tabela 7. Equações de regressão do conteúdo de As na planta (mg vaso⁻¹) em função das doses de As aplicadas ao solo (mg dm⁻³)

| Solo | Espécie | Equação de Regressão | R ² |
|---------------------|------------|--|----------------|
| CX ^{1/} | Crotalária | $\hat{y} = -0,08 + 0,004***x - 7x10^{-6}***x^2$ | 0,85 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 0,03 + 0,002***x$ | 0,98 |
| PVA ^{2/} | Crotalária | $\hat{y} = -0,07 + 0,003***x - 4x10^{-6}***x^2$ | 0,89 |
| | Sorgo | $\hat{y} = -0,09 + 0,003***x$ | 0,95 |
| LV ^{3/} | Crotalária | $\hat{y} = \bar{y} = 0,33$ | - |
| | Sorgo | $\hat{y} = 0,07 + 2,5x10^{-4}***x$ | 0,68 |
| LVA-V ^{4/} | Crotalária | $\hat{y} = -0,06 + 0,002***x - 3x10^{-6}***x^2$ | 0,82 |
| | Sorgo | $\hat{y} = -0,05 + 0,005***x - 5x10^{-6}***x^2$ | 0,99 |
| LVA-M ^{5/} | Crotalária | $\hat{y} = -0,014 + 0,002***x - 1x10^{-6}x^2$ | 0,88 |
| | Sorgo | $\hat{y} = -0,06 + 0,0024***x - 2x10^{-6}***x^2$ | 0,97 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG). *, **, ***: significativo a 5, 1 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente, pelo test t.

Devido a toxicidade do As às plantas, é comum o ajuste de modelos quadráticos para o conteúdo de As acumulado em função de doses aplicadas. Isto mostra que a planta, a partir de uma determinada dose, começa a apresentar sintomas de toxidez, diminuindo a absorção do elemento. Desta forma, há queda na produção de matéria seca, sendo ajustados, de maneira geral, modelos lineares negativos para a produção de matéria seca em função das doses de As aplicadas (Tabela 7). O sorgo, por possuir maior resistência ao acúmulo de As ou deficiente mecanismo para evitar translocação, apresentou também ajustes através do modelo raiz quadrático, porém com tendência de queda na produção de biomassa com o aumento das doses. Assim, é possível observar variações deste comportamento dependendo da espécie utilizada (Melo, 2006).

A produção de matéria seca da crotalária variou de 0,14 a 36,14 g vaso⁻¹ e para o sorgo de 4,47 a 49,18 g vaso⁻¹. As menores produções de matéria seca destas espécies referem-se a maior dose de As aplicada ao LVA-V. Por outro lado, as maiores massas ocorreram na ausência de As, sendo para a crotalária maior no solo LVA-M e para o sorgo no solo PVA.

Tabela 8. Equações de regressão da matéria seca total (g vaso⁻¹) em função das doses de As aplicadas ao solo (mg dm⁻³) e teor de arsênio aplicado ao solo que leva a redução de 50 % da massa de matéria seca total (T50)

| Solo | Espécie | Equação de Regressão | R ² | T50 mg dm ⁻³ |
|---------------------|------------|--|----------------|----------------------------|
| CX ^{1/} | Crotalária | $\hat{y} = 24,52 + 2,22***\sqrt{x} - 0,15***x$ | 0,97 | 362 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 24,35 + 1,80**\sqrt{x} - 0,08**x$ | 0,92 | 780 |
| PVA ^{2/} | Crotalária | $\hat{y} = 35,30 - 0,052***x$ | 0,93 | 339 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 48,02 - 0,049***x$ | 0,95 | 490 |
| LV ^{3/} | Crotalária | $\hat{y} = 8,42 - 0,009*x$ | 0,79 | 468 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 20,06 - 0,015***x$ | 0,86 | 669 |
| LVA-V ^{4/} | Crotalária | $\hat{y} = 21,73 - 0,032***x$ | 0,79 | 340 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 37,18 + 1,82***\sqrt{x} - 0,11***x$ | 0,99 | 561 |
| LVA-M ^{5/} | Crotalária | $\hat{y} = 36,79 - 0,031***x$ | 0,92 | 593 |
| | Sorgo | $\hat{y} = 35,26 + 0,95*\sqrt{x} - 0,063***x$ | 0,91 | 670 |

^{1/}Cambissolo Háplico; ^{2/}Argissolo Vermelho-Amarelo; ^{3/}Latossolo Vermelho; ^{4/}Latossolo Vermelho Amarelo (Viçosa/MG); ^{5/}Latossolo Vermelho-Amarelo (Mirai/MG). *, **, ***: significativo a 5, 1 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente, pelo test t.

O teor de As que reduz em 50 % a produção de matéria seca (T50) foi obtido através das equações de regressão para matéria seca total em função das doses de As aplicadas. Com estes valores é possível definir doses de As que poderiam vir a ser aplicadas ao solo, no caso de eventuais necessidades de disposição de resíduos, de forma a não comprometer totalmente os processos de recuperação e revegetação de áreas degradadas.

Devido a maior resistência do sorgo à presença de As, como já discutido anteriormente, os valores de T50 para esta espécie foram superiores aos de crotalária para todos os solos (Tabela 8), indicando que a presença de mecanismos de controle à absorção de As tem pouca dependência de sua disponibilidade no solo e sim de mecanismos internos das plantas.

Através das equações de regressão entre dose aplicada e teores disponíveis para os diferentes extratores foi possível definir valores de As disponível que representam o T50 para cada solo e espécie. Assim, os teores de As extraído por Mehlich-3, que corresponde ao T50, variaram de 22,01 a 51,29 mg dm⁻³ (média de 35,95 mg dm⁻³) quando a crotalária foi utilizada como indicadora. Para o Ca(H₂PO₄)₂, estes teores variaram de 10,02 a 41,74 mg dm⁻³ (média de 29,05 mg dm⁻³). Para o sorgo estes valores variaram de 36,08 a 122,35 mg dm⁻³ (média de 65,64 mg dm⁻³) para o extrator Mehlich-3 e de 16,05 a 96,08 mg dm⁻³ (média de 51,27 mg dm⁻³) para o Ca(H₂PO₄)₂. O teor médio extraído por Mehlich-3 correspondente ao T50 encontrado por Ribeiro Jr., (2002), ao cultivar sorgo em solo argiloso, correspondendo a 1,35 mg dm⁻³, valor bastante inferior ao encontrado neste estudo. No entanto, este autor utilizou o método Neubauer modificado (Alvarez V. e Dias, 1988) para esta determinação, utilizando alta densidade de plantas em relação ao volume de solo. Assim, as raízes conseguem explorar todo o volume de solo contendo As, diminuindo o valor de T50. Neste estudo, a densidade de plantas foi muito inferior, podendo o volume de solo não ter sido completamente explorado pelas raízes das plantas e, ainda, o tempo de cultivo no método Neubauer é bastante inferior ao tempo utilizado neste trabalho, estando as espécies em estádios de desenvolvimento diferentes.

É necessária a definição de valores de T50 para as diversas espécies utilizadas em programas de recuperação ambiental, possibilitando selecioná-las de forma a selecionar as plantas mais adequadas, de acordo com o nível de contaminação presente.

4. CONCLUSÕES

O extrator Ca(H₂PO₄)₂ foi o mais sensível as variações da composição mineralógica dos solos, ou seja, possui maior sensibilidade à capacidade tampão de arsenato dos solos.

O teor disponível de As utilizando o extrator Ca(H₂PO₄)₂ aumentou significativamente com o aumento da dose aplicada, apresentando a maior correlação com o conteúdo deste elemento nas plantas de sorgo. Não foi verificada resposta da crotalária ao aumento da dose de As nos solos. A ordem decrescente de capacidade preditiva da disponibilidade de As foi: Ca(H₂PO₄)₂ > Mehlich-3 > Mehlich-1.

Os extratores DTPA e Resina trocadora de ânions não foram eficientes em predizer o As disponível nos solos.

Os valores de T50 foram superiores no sorgo em comparação à crotalaria. Para o sorgo estes valores foram superiores à maior dose aplicada e inferiores a capacidade máxima de adsorção de As. Para a crotalaria, estes valores foram inferiores a maior dose aplicada, indicando que esta espécie pode ser utilizada em solos com baixos níveis de contaminação. A partir do T50 é possível definir o limite para teor disponível de As no solo que não cause comprometimento do processo de revegetação.

5. LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. e BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: Tópicos em Ciência do Solo. Vol. 2 (2002) – Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 645-692, 2002.
- ABREU, M.M., SANTOS, E.S., MAGALHÃES, M.C.F. Fases portadoras do arsênio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão. *Rev. de Ciências Agrárias*, 32:155-169, 2009.
- ALAM, M.G.M.; TOKUNAGA, S.; MAEKAWA, T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere*;43:1035–41, 2001.
- AMER, F.; BOULDIN, C.A.; BLACK, C.A.Q.; DUCKE, F.R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin absorption and P32 equilibration. *Plant and Soil*, Dordrecht, 6:391-407, 1955.
- ANAWAR, H.M.; GARCIA-SANCHEZ, A; REGINA, I.S. Evaluation of various chemical extraction methods to estimate plant-available arsenic in mine soils. *Chemosphere*. 70:1459-1467. 2008.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR, E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa: UFV, 131p., 2001.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Bol. Inf. SBCS*, 23:27-32, 2000.
- Alvarez V., V.H. Correção e calibração de métodos de análises de solos. In: O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Editores: Alvarez V.,V.H.; Fontes, L.E.F; Fontes, M.P.F. Viçosa, MG: SBCS, UFV, DPS. 930p. 1996.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E. Algumas características físicas, químicas e de fertilidade de uma amostra de solos da Antártida. *Revista Ceres* 35(199):322-326. 1988.
- ALVAREZ, V. H.V. Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxofre em dois latossolos de Minas Gerais. Viçosa, MG, 1974. 125p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, 1974.
- BANDYOPADHYAY, B.K.; SARKAR, P.; SEN, H.S.; SANYAL, S. Influence of soil properties on arsenic availability in soil. *J Indian Soc Soil Sci*, 52:50–5, 2004.
- BARONI, F.; BOSCAGLI, A.; Di LELLA, L.A.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *J. Geochem. Explor.* 81:1–14, 2004.

- BECH, J.; POSCHENRIEDER, C.; LLUGANY, M.; BARCELO, L. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci. Total Environ.*, 203:83–91, 1997.
- BHATTACHARYA, P; WELCH, A.H.; STOLLENWERK, K.G.; McLAUGHLIN, M.J.; BUNDSCHUH, J; PANAULLAH, G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.*, 379:109-120, 2007.
- BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.*, 102:151–61, 1998.
- CAETANO, M; VALE, C. Retention of arsenic and phosphorous in iron-rich concretions of Tagus salt marshes. *Mar. chem.*, 79:261–71, 2002.
- CAMM, G.S; GLASS, H.J.; BRYCE, D.W. Butcher AR. Characterization of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *J. Geochem. Explor.*, 82:1–15, 2004.
- CAO, X.D.; MA, L.Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environ Pollut*, 132:435–42, 2004.
- CAUSSY, D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. *Ecotox. and Environ. Safety*, 56:164-173, 2003.
- FORDHAM, A.W.; NORRISH, K. The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples. *Aust J Soil Res.*, 21:455–77, 1983.
- GEORGIADIS, M.; CAI, Y; SOLO-GABRIELE, H.M. Extraction of arsenate and arsenite from soils and sediments. *Environ. Pollut.*, 141:22-29, 2006.
- GIRAL, M.; ZAGURY, G.J.; DESCHÊNES, L; BLOUIN, J.P. Comparison of four extraction procedures to assess arsenate and arsenite species in contaminated soils. *Environ. Pollut.* doi:10.1016/j.envpol.2009.10.041, 2009.
- GOH, K.K.; LIM, T.T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55:849–59, 2004.
- HALE, J.R.; FOOS, A.; ZUBROW, J.S.; COOK, J. Better characterization of arsenic and chromium in soils: a field-scale example. *J. Soil. Contam.*, 6:371–89, 1997.
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 37:401-411, 1973.

- HUANG, R.Q.; GAO, S.F.; WANG, W.L.; STAUNTON, S.; WANG, G. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. of the Total Environ.*, 368:531-541, 2006.
- HUANG, R.Q.; WANG, G.; TANG, R.Y.; LIAO, S.Q.; CHEN, Y.H. Extraction method for available arsenic in acid soils. *J. Agro-Environ. Sci.*, 24:610-5, 2005.
- LUO, W.; LU, Y.; WANG, G.; SHI, Y.; WANG, T.; GIESY, J.P. Distribution and availability of arsenic in soils from the industrialized urban area of Beijing, China. *Chemosphere*, 72:797-802, 2008.
- MANDAL, B.K.; SUZUKI, K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58:201-35, 2002.
- MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sci.*, 162:886-95, 1997.
- McBRIDE, M.M. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford Press; p. 327-8, 1994.
- McGEEHAN, S.L. e NAYLOR, D.V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Am. J.*, 58:337-342, 1994.
- McLAUGHLIN, M.J.; ZARCINAS, B.A.; STEVENS, D.P.; COOK, N. Soil testing for heavy metals. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31:1661-1700, 2000.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratoris. Raleigh, University of North Carolina, 1953. não publicado.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant a modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Science Plant Analysis*, 15(2):1409-16, 1984.
- MELLO, J.W.V. ;TALBOTT, J.L. ; SCOTT J. ; ROY, W.R. ; STUCKI, J.W. Arsenic Speciation in Arsenic-Rich Brazilian Soils from Gold Mining Sites under Anaerobic Incubation. *Env. Sci. Pollut. Res.*, 14(6):388-396, 2007.
- MELO, R. F. Potencial de espécies vegetais para fitorremediação de um solo contaminado por arsênio. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Imprensa Universitária. Tese de doutorado. 119p. 2006.
- MUKHOPADHYAY D.; SANYAL, S.K. Complexation and release isotherm of arsenic in arsenic-humic/fulvic equilibrium study. *Aust. J. Soil. Res.*, 42:815-24, 2004.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. *Fertilidade do Solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), 1017p., 2007.

- PERYEA, F.J. Evaluation of five soil tests for predicting responses of apple trees planted in lead arsenate-contaminated soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:243–57, 2002.
- RIBEIRO JR, E.S. Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação. Viçosa, MG: UFV, 117p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- RODRIGUEZ, R.R.; BASTA, N.T.; CASTEEL, S.W.; ARMSTRONG, F.P.; WARD, D.C. Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *J. Environ. Qual.*, 32:876:884, 2003.
- SAUVÉ, S.; COOK, N.; HENDERSHOT, W.H.; McBRIDE, M.B. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environ. Pollut.*, 94:153–7, 1996.
- SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A.M. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.*, 31:557–63, 2002.
- SZAKOVA, J.; TLUSTOS, P.; GOESSLER, W.; PAVLIKOVA, D.; BALIK, J.; SCHLAGENHAUFEN, C. Comparison of mild extraction procedures for determination of plant-available arsenic compounds in soil. *Anal Bioanal. Chem.*, 382:142–8, 2005.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre : UFRGS, 174 p., 1995.
- TU, S.; MA, L.Q. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorous on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environ. Exp. Bot.*, 50:241–51, 2003.
- VIOLANTE, A.; PIGNA, M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:1788–96, 2002.
- VOIGT, D.E; BRANTLEY, S.L; HENNET, R.J.C. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.*, 11:633–43, 1996.
- VOUGHAN, D.J. Arsenic. *Arsenic, Geochemistry and Mineralogy. Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geogemistry, and Petrology. Vol.2, Number 2, 2006.*
- WARREN, G.P.; ALLOWAY, B.J.; LEPP, N.W.; SINGH, B.; BOCHEREAU, F.J.M.; PENNY, C. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Sci. Total Environ.*, 311:19–33, 2003.

ANEXO

1. METODOLOGIAS PARA EXTRAÇÃO DE TEORES DISPONÍVEIS

1.1. Mehlich 1

O extrator Mehlich 1 ou duplo ácido ou Carolina do Norte ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) foi desenvolvido para extração de P (Mehlich, 1953), sendo o seu uso estendido para os cátions trocáveis de solos ácidos. Geralmente, são utilizadas duas relações solo:solução, 1:4, método original (Mehlich, 1953) e 1:10, comumente empregada no Brasil (Galvão & Sousa, 1985).

Preparo da solução (2x)

Adicionar 8,6 mL de HCl (pureza de 37% e densidade de 1,18 g/mL) + 1,38 mL H_2SO_4 (pureza de 98% e densidade de 1,84 g/mL) em água destilada e completar o volume para balão volumétrico de 1.000 mL.

Observação: Após adicionar o HCl, deve-se ter o cuidado de lavar a proveta com água destilada, por três vezes, colocando as águas de lavagem no balão. Os ácidos devem sempre ser adicionados à água e não água nos ácidos.

Extração

Medir 5 dm³ de TFSA (com auxílio de cachimbo) e transferir para erlenmeyer de 125 mL. A seguir, adicionar 50 mL de solução Mehlich 1 (a solução deve ser diluída 2 vezes). Agitar por 30 minutos em agitador horizontal circular a 180 rpm e deixar em repouso por 16 horas. Ao retirar os erlenmeyers do agitador, ter-se o cuidado para não desmanchar a TFSA decantada no fundo do erlenmeyer. Com auxílio de uma pipeta automática, pipetar aproximadamente 15 mL do sobrenadante. Filtrar e realizar a determinação dos elementos de interesse. Fazer prova em branco.

1.2. Mehlich 3

O extrator Mehlich-3 é uma mistura de ácidos, sais e quelante (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$). O método foi desenvolvido para avaliar a disponibilidade de K, Mg, Ca, P, Mn, Fe, Cu, Zn e B de solos ácidos do sudoeste dos Estados Unidos (Mehlich, 1984).

Preparo das Soluções (2x)

Devem ser preparadas duas soluções separadamente, que posteriormente serão misturadas.

Solução 1: Pesar 1,11 g de NH_4F e 0,5849 g de EDTA (não deve ser usado o EDTA com sódio) em béquer de 500 mL e adicionar aproximadamente 250 mL de água destilada. Com auxílio de um bastão de vidro, misturar bastante a solução até a completa dissolução dos sais. O EDTA é de difícil solubilização, portanto, a mistura com o bastão de vidro é geralmente demorada.

Solução 2: Pesar 40,02 g de NH_4NO_3 e medir 23 mL de HOAc e 1,81 mL de HNO_3 em béquer de 500 mL; adicionar aproximadamente 200 mL de água destilada e com auxílio de um bastão de vidro misturar até completa solubilização.

Misturar as duas soluções em um balão volumétrico de 1.000 mL e completar volume.

Extração

Medir 5 dm^3 de TFSA (com auxílio de cachimbo) e transferir para erlenmeyer de 125 mL. A seguir, adicionar 50 mL de solução Mehlich 3 (a solução deve ser diluída 2 vezes). Agitar por 5 minutos em agitador horizontal circular a 220 rpm e deixar em repouso por 16 horas. Ao retirar os erlenmeyers do agitador, ter-se o cuidado para não desmanchar a TFSA decantada no fundo do erlenmeyer. Com auxílio de uma pipeta automática, pipetar aproximadamente 15 mL do sobrenadante. Filtrar e realizar a determinação dos elementos de interesse. Fazer prova em branco.

1.3. Ca(H₂PO₄)₂ em HOAc

O extrator Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹ foi originalmente desenvolvido para avaliar o enxofre (S) em solução e frações do S-SO₄²⁻ adsorvidas e do S orgânico (Hoeft et al., 1973). A grande vantagem deste extrator, colocado entre os que melhor expressam a disponibilidade do S para as plantas, é o fato de o fosfato adicionado ao solo deslocar o SO₄²⁻ adsorvido.

Preparo das Soluções (2x)

Dissolver, em balão volumétrico de 2 L, 8,1465 g de Ca(H₂PO₄)₂.H₂O (99,9 % de pureza) e diluir a solução com água até aproximadamente 1 L. Adicionar 459 mL de HOAc (ácido acético glacial, 17,44 mol L⁻¹, densidade 1,05 kg L⁻¹ e 99,7 % de pureza) e completar com água destilada até o volume de 2 L.

Extração

Medir 10 cm³ de TFSA e colocar em erlenmeyer de 125 mL e adicionar 25 mL do extrator (o extrator deve ser 2 vezes diluído). Agitar por 45 min, decantar por 5 min e filtrar em papel de filtração lenta. Fazer prova em branco.

1.4. DTPA

O princípio do método utilizando a solução de DTPA (DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + trietanolamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), a pH 7,3, desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978), é a complexação dos metais. O agente quelante reage com os íons livres de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni e Pb em solução, formando complexos solúveis.

Preparo da solução (2x)

Adicionar em um béquer aproximadamente 200 mL de água destilada, 3,92 g de DTPA (Titriplex V) e 29,8 mL de trietanolamina; agitar bem para dissolução. Em seguida, adicionar 2,94 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada. Corrigir o pH para $7,30 \pm 0,05$ com ácido clorídrico 4 mol L^{-1} .

Extração

Medir 10 cm^3 de solo em erlenmeyers de 250 mL, adicionar 20 mL da solução de DTPA (a solução de ser 2 vezes diluída) e agitar por 2 horas a 220 rpm. Após agitação, filtrar em papel de filtro lento e proceder a determinação.

1.5. Resina trocadora de ânions

O método da resina trocadora de ânions foi proposto por Amer et al. (1955), como uma tentativa de reproduzir em laboratório o processo de absorção de P pelas plantas no campo. Esta metodologia refere-se a utilização de lâmina de resina de troca aniônica do tipo AR 103-QDP (Ionics, Watertown, MA) com 0,57 mm de espessura, fabricada com uma malha reforçada de co-polímeros de vinil e embebida em amônio quaternário (Ionics, 1987). A lâmina de resina apresenta capacidade de troca de 2,80 mol/kg de resina seca, forte habilidade para excluir cátions e alta resistência a contaminações por materiais orgânicos.

Preparo das lâminas

As lâminas devem ser previamente preparadas, colocando-as em solução de NaCl 1 mol L⁻¹ por 16 horas. Após este período, as lâminas devem ser lavadas com água destilada e assim estarão prontas para serem usadas.

Extração

Em erlenmeyer de 250 mL, medir 2,5 cm³ de solo, adicionar 10 mL de água destilada e 2 lâminas de resina. Agitar por 16 horas a 180 rpm. Após agitação, retirar as lâminas da solução do solo com auxílio de uma pinça e lavar abundantemente com água destilada. Transferir as lâminas lavadas para erlenmeyer de 250 mL com NaCl 0,5 mol L⁻¹ e agitar por mais 1 hora. Retirar as lâminas e reservar o extrato resultado para as devidas determinações.

2. Teores médios disponíveis com os diferentes extratores utilizados

Tabela 1. Teores médios de arsênio disponível

| Solo | Dose | Mehlich 1 | Mehlich 3 | mg dm ⁻³ | | |
|---------------|---------|--------------|--------------|---------------------|--------------|--------------|
| | | | | CaHPO ₄ | DTPA | Resina P |
| CX | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,00 | 0,30±0,09 |
| | 60,18 | 2,2±0,4 | 0,1±0,2 | 2,7±0,4 | 0,00 | 0,35±0,11 |
| | 120,36 | 6,1±0,5 | 3,3±0,5 | 7,1±0,4 | 0,05±0,05 | 0,38±0,14 |
| | 240,71 | 22,0±1,3 | 18,9±1,8 | 20,0±0,9 | 0,78±0,19 | 0,95±0,10 |
| | 481,42 | 74,0±1,4 | 77,4±5,8 | 61,2±3,2 | 0,00 | 3,16±0,68 |
| PVA | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,02±0,04 | 0,39±0,11 |
| | 79,64 | 1,7±0,2 | 0,0 | 4,0±0,3 | 0,01±0,02 | 0,37±0,05 |
| | 159,28 | 8,0±0,4 | 0,6±0,6 | 11,3±0,2 | 0,16±0,12 | 0,39±0,07 |
| | 318,56 | 25,3±0,8 | 15,8±0,7 | 29,9±0,4 | 1,57±0,06 | 0,66±0,15 |
| | 637,13 | 81,3±2,6 | 74,1±2,6 | 85,5±3,4 | 0,00 | 2,34±0,08 |
| LV | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,00 | 0,35±0,07 |
| | 132,47 | 3,1±0,5 | 0,0 | 0,4±0,2 | 0,00 | 0,31±0,07 |
| | 264,94 | 9,3±0,3 | 0,4±0,5 | 2,0±0,1 | 0,00 | 0,38±0,06 |
| | 529,88 | 35,1±1,8 | 15,8±0,9 | 8,0±0,4 | 0,58±0,13 | 0,66±0,08 |
| | 1059,75 | 115,2±11,8 | 73,3±4,5 | 32,6±2,6 | 0,01±0,01 | 2,08±0,32 |
| LVAv | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,01±0,03 | 0,41±0,02 |
| | 91,76 | 0,0 | 0,0 | 3,1±0,3 | 0,00 | 0,43±0,08 |
| | 183,52 | 8,2±1,0 | 3,9±1,1 | 9,3±0,3 | 0,12±0,10 | 0,43±0,06 |
| | 367,03 | 42,2±2,9 | 32,5±1,1 | 27,9±0,6 | 1,12±0,06 | 0,49±0,08 |
| | 734,06 | 145,2±9,2 | 124,9±7,4 | 84,6±2,9 | 0,00 | 1,17±0,14 |
| LVAm | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,00 | 0,50±0,16 |
| | 112,19 | 0,0 | 0,0 | 0,4±0,2 | 0,00 | 0,47±0,14 |
| | 224,38 | 11,1±0,5 | 0,0 | 2,7±0,4 | 0,04±0,06 | 0,34±0,11 |
| | 448,77 | 27,9±1,4 | 8,4±1,4 | 9,7±0,8 | 1,33±0,12 | 0,42±0,12 |
| | 897,54 | 92,9±5,1 | 59,7±4,7 | 35,5±2,3 | 0,02±0,04 | 0,81±0,13 |
| CV (%) | | 11,71 | 12,00 | 7,73 | 24,38 | 29,24 |