



LAIS LEMOS DA SILVA

**RESERVATÓRIOS DE ARSÊNIO EM SOLOS DERIVADOS
DE ESTEATITO EM BOM SUCESSO, MG**

Lavras – MG

2022

LAIS LEMOS DA SILVA

**RESERVATÓRIOS DE ARSÊNIO EM SOLOS DERIVADOS DE ESTEATITO EM
BOM SUCESSO, MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr Yuri Lopes Zinn

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Coorientador

LAVRAS – MG

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Silva, Lais Lemos da.

Reservatórios de arsênio em solos derivados de esteatito em
Bom Sucesso, MG / Lais Lemos da Silva. - 2022.

49 p: il.

Orientador(a): Yuri Lopes Zinn.

Coorientador(a): Guilherme Lopes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Ciência do Solo. 2. Arsênio. 3. Rochas ultramáficas. I. Zinn,
Yuri Lopes. II. Lopes, Guilherme. III. Título.

LAIS LEMOS DA SILVA

**RESERVATÓRIOS DE ARSÊNIO EM SOLOS DERIVADOS DE ESTEATITO EM
BOM SUCESSO, MG**

**ARSENIC RESERVOIRS IN SOILS DERIVED FROM STEATITE IN BOM
SUCESSO, MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 14 de abril de 2022.

Dr. Diego Lang Burak UFES

Dr. Guilherme Lopes UFLA

Prof. Dr. Yuri Lopes Zinn

Orientador

LAVRAS – MG

2022

A Deus,
AGRADEÇO

*A minha família, namorado, amigos e ao meu orientador Yuri,
pelo apoio, incentivo, amor e motivação,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Ciência do Solo (DCS/UFLA), pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao professor Yuri Lopes Zinn, pela orientação, motivação, confiança, paciência, bom coração e companheirismo.

A FAPEMIG, que financiou minha bolsa de mestrado.

À banca examinadora, pelo pronto atendimento.

Aos professores e funcionários do DCS, em especial, Luiz Roberto, Guilherme Lopes, Dirce, Alexandre, Mariene, Livia e Bethânia, pela disposição, apoio e contribuições ao trabalho. inserir nomes completos

Aos amigos do DCS, em especial a Marina Feitosa, Lázaro Longue Mosa, Fernandes Antônio, Emmeline França e Jordana Castro pela amizade, contribuições no projeto e na minha vida acadêmica.

O meu namorado Tales, pela mão-de-obra, amor e motivação para continuar firme.

O presente trabalho foi realizado com apoio de projeto de pesquisa e bolsa de estudo nº 5.23/2021 vigente de 11/2019 a 05/22, financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

Muito Obrigada!

RESUMO

Solos derivados de rochas ultramáficas são pobres em sílica e ricos em óxidos de ferro, podendo ter concentração residual de metais pesados como níquel (Ni) e cromo (Cr), bem como de metalóides como o arsênio (As), o qual apresenta alto potencial cancerígeno. O objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de As em solos desenvolvidos de esteatito no Morro Paraíso, no complexo ultramáfico do Morro das Almas, próximo à Serra de Bom Sucesso-MG. Foram selecionados oito solos representativos do afloramento de esteatito (ou talco-xisto, um tipo de pedra-sabão), a uma profundidade de 1 metro ou até contato lítico ou petroférico. Os solos foram classificados como 3 Neossolos, 2 Cambissolos e 3 Latossolos. Foram realizadas análises de teores totais por fluorescência de raios-X (FRX) e extrações seletivas com água, Mehlich-I, oxalato de amônio e ácido nítrico. Em seguida, as soluções foram analisadas em aparelho de espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite para determinações de baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Os teores totais de As analisados por FRX variaram de 4 a 225 mg.kg^{-1} . A ordem crescente dos resultados das extrações de As foram: Água (zero em todas as amostras) < Mehlich-1 < Oxalato de amônio < Ácido nítrico. Apesar dos altos teores totais, os resultados das extrações seletivas encontram-se dentro do intervalo aceitável pelas diretrizes da Resolução 420/2013 CONAMA, com maior teor encontrado no horizonte B2 de um Latossolo (9,86 mg.kg^{-1} extraído por ácido nítrico e 4,07 mg.kg^{-1} extraído por oxalato). O solo com menor teor de As foi um Cambissolo com 0,07 e 0,05 mg.kg^{-1} extraído com Mehlich-1 e oxalato, respectivamente, e teores abaixo de detecção para ácido nítrico. A maior quantidade de As ocorre nos solos e horizontes com maiores teores de Fe_2O_3 . O contraste entre As extraído por ácido nítrico ou determinado por FRX demonstra que sob condições oxidantes, o As pode estar fortemente adsorvido em óxidos e hidróxidos de Fe, especialmente os primários. Ou seja, o As, mesmo em concentrações totais elevadas, encontra-se nestes solos em uma forma muito estável, de baixa disponibilidade do elemento do solo para o ambiente, amenizando o risco de toxidez para flora e fauna.

Palavras-chave: Metalóide. Rochas ultrabásicas. Geoquímica do solo.

ABSTRACT

Soils derived from ultramafic rocks are poor in silica and rich in iron oxides, and may have residual concentrations of heavy metals such as nickel (Ni) and chromium (Cr), as well as metalloids such as arsenic (As), which has a high carcinogenic potential. The objective of this work was to evaluate the availability of As in soils developed from steatite in Morro Paraíso, in the ultramafic complex of Morro das Almas, near Serra de Bom Sucesso-MG. Eight representative soils of the steatite (or talc-schist, a type of soapstone) outcrop were selected, at a depth of 1 meter or until lithic or petroferric contact. The soils were classified as 3 Entisols, 2 Inceptisols and 3 Oxisols. Total content analyses were performed by X-ray fluorescence (XRF) and selective extractions with water, Mehlich-I, ammonium oxalate and nitric acid. The extracts were then analysed in an atomic absorption spectrophotometer with a graphite furnace for determination of low As concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$).

The total As levels analyzed by XRF ranged from 4 to 225 mg.kg^{-1} . In increasing order of As extraction, the results were: Water (zero in all samples) < Mehlich-1 < Ammonium oxalate < Nitric acid. Despite the high total contents, the results of the selective extractions are within the acceptable range by the guidelines of Resolution 420/2013 CONAMA, with the highest content found in the B2 horizon of an Oxisol (9,86 mg.kg^{-1}) extracted by nitric acid and 4,07 mg.kg^{-1} extracted by oxalate). The soil with the lowest As content was an Inceptisol with 0,07 and 0,05 mg.kg^{-1} extracted with Mehlich-1 and oxalate, respectively, and levels below detection for nitric acid. The highest amount of As occurs in soils and horizons with higher Fe_2O_3 contents. The contrast between As extracted by nitric acid or determined by XRF demonstrates that under oxidizing conditions, As can be strongly adsorbed on Fe oxides and hydroxides, especially the primary oxide minerals. In other words, even in high total concentrations, As occurs in these soils in very stable forms, with low availability to the environment, mitigating a potential risk of toxicity for flora and fauna.

Keywords: Metalloid. Ultrabasic rocks. Soil geochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Localização do Morro das Almas na cidade de Bom Sucesso –MG (Vilela et al, 2019).....	24
Figura 2: Partição percentual de As em porcentagem de extratos determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite, e teor total determinado em fluorescência de raios X.	34
Figura 3: Concentrações total e semi-total de As em função do Fe ₂ O ₃ total-FRX e extraído por oxalato de amônio e ditonito. Valor-P < 0,05 significativos.....	36
Figura 4: Concentrações semi-totais de As em função do Al ₂ O ₃ extraído por oxalato de amônio e Ditonito. Valor-P < 0,05 significativos.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Abundância natural de arsênio em materiais crustais (JACKS e BHATTACHARYA, 1998).....	21
Tabela 2 - Caracterização química e geoquímica determinada por fluorescência de raios-X dos solos e horizontes.	15
Tabela 3 - Caracterização dos solos e horizontes, e minerais em ordem decrescente conforme o pico da difração de raio-X.	27
Tabela 4 - Concentração média e recuperação de metais pesados determinada nas amostras padrão Solo Montana (SRM 2711a) e San Joaquin (AR2709a).....	30
Tabela 5 - Teor em mg.kg ⁻¹ dos extratos determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite, e teor total determinado em fluorescência de raios X.	32

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	11
2.REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1.Solos derivados de rochas ultramáficas.....	13
2.2.O arsênio.....	16
2.2.2. Formas do As no ambiente e solos	18
3.JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E HIPÓTESES	23
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1.Localização e caracterização da área de estudo.....	24
3.2.Amostragem e descrição dos perfis	25
3.3.Análise total e preparo das amostras	28
3.4 Extração com água.....	28
3.5 Extração com Mehlich-I.....	28
3.6 Extração com Oxalato de Amônio.....	29
3.7 Extração com Ácido Nítrico	29
3.7 Quantificação.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Teores totais e parciais de As	30
4.2 Fatores que afetam teores de As nos solos estudados	35
4.CONCLUSÃO.....	38
5.REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

Rochas ultramáficas contém >90% de minerais máficos (ferromagnesianos), sendo muito pobres em sílica e nutrientes, bem como os solos delas desenvolvidos, especialmente se pouco intemperizados (VIDAL-TORRADO et al., 2006). Contudo, rochas ultramáficas são pouco resistentes ao intemperismo, e facilmente se alteram para solos pobres em sílica e muito ricos em óxidos de ferro, com concentração residual de metais pesados como níquel (Ni) e (cromo) Cr (e.g., VILELA et al. 2019), além de outros elementos tóxicos, em alguns casos o arsênio (As).

O As é considerado um elemento bem distribuído na crosta terrestre. É encontrado em mais de 300 minerais, e geralmente está associado ao enxofre (elemento calcófilo) e metais pesados (DRAHOTA e FILIPPI, 2009; XU, et al., 2020). O As é apontado como um elemento extremamente tóxico e agente cancerígeno humano que afeta a pele, pulmões e outros órgãos internos (IPCS, 2000; FRISBIE, et al., 2002). O As encontra-se entre as principais preocupações ambientais devido à crescente contaminação do ar, água e solo (SILVA JÚNIOR, J. M. 2022). Solos contaminados com As, portanto, representam um risco substancial à saúde humana devido ao seu potencial de poluir as águas superficiais e subterrâneas, ou introdução de As na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas (RAHMAN et al., 2019).

Em solos tropicais profundos e altamente lixiviados, as camadas superficiais se encontram distantes da camada de intemperismo do subsolo, onde os metais pesados são inicialmente liberados, tornando difícil a avaliação do efeito do material de origem sobre os metais pesados do solo (ZINN et al., 2020). Ainda, concentrações totais de metais pesados e As, determinadas por técnicas espectroscópicas ou fusão, são informativas, porém não fornecem nenhuma informação a respeito da mobilidade química e biodisponibilidade das formas existentes (VIJVER et al., 2004; JIN et al., 2005; POWELL et al., 2005). Consequentemente, é essencial compreender totalmente as formas e características do As em solos contaminados (RAHMAN et al., 2019).

A falta de conhecimento sobre a influência dos materiais de origem em propriedades do solo limita nossa compreensão dos potenciais riscos à saúde pública no Brasil e outras regiões úmidas tropicais. Isto porque áreas de formações geológicas incomuns, como rochas ultramáficas e minérios de Fe, podem ocorrer despercebidas, resultando em solos com concentrações potencialmente elevadas de elementos tóxicos, o que pode em tese até mesmo

resultar erroneamente em responsabilização dos proprietários de terras, se as concentrações prescritas legalmente forem excedidas (ZINN et al., 2020).

Em virtude dos altos teores totais de As encontrados nos solos em estudo preliminar, que podem chegar a ser mais de dez vezes maiores do que o limite tolerado de até 15 mg.kg^{-1} (CONAMA, 2009), há preocupação com a saúde e qualidade de vida da população da região de Bom Sucesso. Dessa forma, acredita-se ser necessário avaliar a disponibilidade do elemento químico As nesses solos. O objetivo deste trabalho é avaliar a concentração de diferentes formas de arsênio em solos desenvolvidos de esteatito (um tipo de rocha rica em talco) no Morro Paraíso, no Complexo Ultramáfico do Morro das Almas, Bom Sucesso-MG.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Solos derivados de rochas ultramáficas

Rochas ultramáficas e ultrabásicas, ao contrário das rochas ácidas, intermediárias e básicas, são originalmente partes do manto e não da crosta terrestre, embora ocorram nesta após serem trazidas por processos tectônicos. São compostas, principalmente, por silicatos de Fe e Mg, possuem baixos teores de elementos leves, como Al e P, e são enriquecidas em metais pesados, como Co, Cr, Ni (RAJAKARUNAA et al., 2009) e, às vezes, As.

Durante o processo metamórfico de serpentinização, esses silicatos máficos são hidratados termicamente formando serpentina e talco, enquanto o Fe é liberado e parcialmente oxidado formando magnetita (Fe_3O_4) e H_2 (SYVERSON et al., 2017). As rochas metamórficas mais comuns assim formadas são serpentinito e talco-xisto, este último compreendendo uma variedade pobre em Al conhecida como esteatito ou pedra-sabão. As transformações das rochas ultramáficas promovidas pelo intemperismo, principalmente em climas tropicais úmidos, são mais rápidas do que em rochas básicas e ácidas, prevendo-se uma liberação mais rápida de elementos pela sua decomposição (VILELA et al., 2020).

Todas as rochas ultramáficas formam solos com deficiência de nutrientes essenciais como o P, com desequilíbrio da razão Ca:Mg (a qual tende a ser <1) e outros nutrientes (ALEXANDER et al., 1985), bem como alta concentração e disponibilidade de metais pesados e outros elementos-traço, com potencial tóxico para as plantas e animais. Esses solos apresentam baixa aptidão agrícola, mas podem ser economicamente importantes devido às atividades de mineração, principalmente de Ni (LI et al., 2017).

Em diversas áreas planas do Brasil e dos trópicos, em afloramentos de serpentinito normalmente se formam Latossolos profundos e altamente intemperizados, com elevada concentração residual de óxidos de Fe e metais pesados, alguns dos quais eventualmente se tornando minérios lateríticos de Ni (GARNIER et al., 2009; BUTT e CLUZEL, 2013). Em climas mais frios e/ou encostas íngremes, a topografia limita o desenvolvimento do solo, impedindo a formação de solos profundos, podendo ainda, preservar muitas características químicas e mineralógicas do material de origem, pela sua constante exposição por erosão acelerada (VILELA et al., 2020).

Vilela et al. (2019) descreveram a área de interesse do presente estudo, um pequeno afloramento de esteatito sob clima tropical úmido no sudeste do Brasil, com oito solos contrastantes variando entre Neossolos e Cambissolos muito rasos a Latossolos profundos,

com suítes mineralógicas que variam principalmente de talco a hematita, determinadas apenas pelo efeito pedológico da inclinação do terreno e da posição na paisagem. A determinação da composição de elementos principais desses solos, através da análise por meio da técnica de fluorescência de raios-X, diferiu amplamente, de altos teores de MgO (19%) e baixos de SiO₂ (<40%) em um Neossolo pouco desenvolvido, a muito alto (69%) Fe₂O₃ em um Plintossolo extremamente intemperizado (Tabela 1). Ao longo desta sequência de intemperismo, os teores de Fe₂O₃ foram geralmente elevados, mas negativamente correlacionados com teores de MgO e SiO₂, elementos móveis, e altamente correlacionados com as concentrações de Al₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ e ZrO₂, considerados pouco móveis (Vilela et al., 2019). Essas tendências evidenciam que o acúmulo residual de Fe é um excelente indicador do estágio de intemperismo para toposequências de solos ultrabásicos, mas não se sabe como outros elementos de preocupação ambiental seriam retidos e particionados entre as fases minerais em solos de esteatito.

Tabela 1: Caracterização química e geoquímica determinada por fluorescência de raios-X dos solos e horizontes.

Aspecto / solo	Horizonte/Profundidade	pH	SB	Al	T	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
	Cm	H ₂ O	-----cmol.c.kg ⁻¹ -----			-----g.kg ⁻¹ -----			
Topo/Neossolo	A1 (0-6)	5.9	1.7	0.07	6.6	225.9	67.3	411.4	4.46
NE/Neossolo	A (0-300)	5.9	5.9	0.08	11.5	311.8	76.8	306.5	6.85
S/Neossolo	A1 (0-7)	6.3	14	0.06	18.6	292.4	26.5	151.8	4.93
	A2 (7-21)	5.6	7.1	0.11	13	372.8	26.3	163.7	3.54
	A3 (212-25)	5.6	4.4	0.09	7.48	396.8	24.8	153.5	3.12
SW/Cambissolo	A1 (0-16)	5.7	10	0.07	14.9	218.5	67.1	354.2	4.68
	A2 (17-36)	5.6	4.7	0.11	11.8	241.5	80.3	377.6	5.49
	B (36-100)	4.7	0.7	0.18	6.36	251.1	84.2	378.1	5.18
NW/Cambissolo	A (0-16)	5.7	3.9	0.11	9.53	295.1	42.4	303	4.36
	AB (16-57)	5.8	1.2	0.04	4.8	275.9	46.1	350.8	4.04
	B1 (57-105)	5.8	0.3	0	1.7	236.5	64.4	407.7	3.52
	B2 (105-150)	6.2	0.4	0	1.82	253.5	55.5	389.1	4.04
	B3 (150+)	6.7	0.5	0	1.92	206.1	60	505.3	7.13
W/Latossolo	A (0-15)	6.5	3.6	0	6.25	116.9	131.7	574	6.52
	AB (15-95)	5.6	0.7	0.03	3.28	112	134.4	589.1	4.65
	B1 (95-110)	6.2	0.2	0.03	1.93	93.8	149.9	608	4.45
	B2 (110-170+)	6.4	0.5	0.03	2.1	89.3	159.7	615.1	5.37
Piemonte/Latossolo	AP (0-5)	5.3	3.1	0.4	7.11	92.4	143.9	605.2	5.27
	A2 (6-36)	6.3	2.1	0.03	5.75	95	154.9	602.2	5.48
	Bw 1 (36-140)	6.2	0.5	0.03	2.69	94	137.9	631.2	5.68
	Bw 2 (140-200+)	6.6	0.3	0.05	2	81.2	136.8	637.4	5.89
Linha de drenagem/Plintossol	A (0-8)	5.1	1.7	0.2	6.7	54.4	119.6	670.8	8.37
	B (8-100)	5.8	0.3	0.1	2.5	50.3	129.8	689.4	7.85

SB= soma de bases; T=capacidade de troca de cátions a pH 7,0. O pH em H₂O e KCl 1 mol L⁻¹ a 1:2,5 solo-líquido razão (v/v). Ca²⁺ trocável, Mg²⁺ e Al³⁺ foram extrator de 1 mol L⁻¹ KCl; Ca²⁺ e Mg²⁺ determinados por absorção atômica espectrofotometria e Al³⁺ por titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹. K e P disponíveis extrator Mehlich-I (HCl 0,05 mol L⁻¹+H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹), com K⁺ determinado por chama fotometria e P por colorimetria a 725 nm. H+Al trocável foi determinado indiretamente por diminuição potenciométrica de um SMP tamponado solução a pH 7,5 (Quaggio e van Raij, 2001). SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e MnO Fluorescência de raios-X semi-quantitativa em um WDXRF-S8 Tiger (Bruker), trabalhando a 4 kW, 60 kV e 170 mA. (Adaptado: Vilela et al, 2019).

2.2. O arsênio

2.2.1 A química do arsênio

O arsênio pode existir em quatro estados de valência: -3 , 0 , $+3$ e $+5$.

Ocorre em águas sob várias formas diferentes dependendo do pH e do potencial redox (Eh) do meio. Arsenato (As(V)) e arsenito (As(III)) são formas primárias de arsênio encontradas em águas naturais, sendo o As(V) mais estável termodinamicamente em águas de superfície oxigenadas e o As(III) em águas com pouco oxigênio (subterrâneas) (TOLEDO et al., 2011). Ko et al. (2004) e Litle et al. (2004) relatam que tais espécies existem como oxianions, sendo que a espécie dominante na faixa intermediária de pH entre 6 e 9 do arsenito é a espécie neutra H_3AsO_3 ($\text{pK}_1 = 9,22$) e para o arsenato são as espécies negativas HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_1 = 2,20$) e H_2AsO_4^- ($\text{pK}_2 = 6,97$), o pK_a . Ainda para o As(V), destacam-se como espécies predominantes em condições extremas de acidez e alcalinidade H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} , respectivamente (GHIMIRE et al., 2003; DOUSOVÁ et al., 2003; MENDES et al., 2009; TOLEDO et al., 2011).

O arsênio e seus compostos podem ocorrer na forma cristalina, como alguns poucos minerais, em estruturas amorfas (FRISBIE et al. 2002), ou mais comumente como contaminante de vários minerais, especialmente sulfetos, comuns em ambientes anaeróbios.

O As possui um alto potencial de oxidação, ou seja, capacidade de perder elétrons, o que aumenta o seu caráter catiônico. Os possíveis estados de oxidação do As sugerem que ele pode combinar-se com diversos elementos para formar compostos covalentes; contudo, na natureza é mais comum se ligar ao oxigênio, formando oxianions, e enxofre (FLORA, 2015). O arsênio pode acomodar elétrons em seus orbitais ligantes e antiligantes e pode compartilhar seus elétrons de valência. Deste modo, demonstra a capacidade de mudar de um estado eletropositivo para um estado eletronegativo (FLORA, 2015).

O arsênico, nomenclatura popular para trióxido de arsênio, se tornou uma preocupação ambiental mundial, especialmente na indústria de metais (CHAI et al., 2018; FEI et al., 2017), ocorre como arsenitos de cobre, chumbo, prata ou ouro ou como sulfetos e sulfatos (MUKHERJEE e BHATTACHARYA, 2001). A toxicidade desses compostos varia conforme sua solubilidade: arsenitos são os mais tóxicos, seguidos pelos arsenatos e os compostos orgânicos, por serem menos solúveis (MONIES, 1999; KUMARATHILAKA et al., 2018; NIAZI et al., 2018). Conforme Anderson et al. (1986), e Burguera et al. (1991) a ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio, é a seguinte: arsina > arsenito > arsenato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsônio (AsH_4^+ , análogo do amônio pela

substituição do nitrogênio pelo arsênio) > arsênio elementar. O arsênio trivalente (arsenito) é considerado 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (CHATTERJEE et al., 1995).

A toxicidade do arsênio é dependente da sua forma química e de seu estado de oxidação (MANDAL e SUZUKI, 2002). Contudo, a conversão das formas de arsênio também é influenciada por diferentes fatores do solo, como reações de precipitação, dissolução ou sorção, estado de oxidação-redução, atividade microbiana, conteúdo de matéria orgânica, entre outros (FLORA, 2015).

O arsenito é considerado mais móvel que o arsenato (KUMARATHILAKA et al., 2018; NIAZI et al., 2018). Vale ressaltar que os microrganismos conseguem reduzir o arsenato a arsenito durante a respiração microbiana sob condições redutoras ou podem formar compostos orgânicos metilados de arsênio sob condições oxidantes. CHEN et al., 2017; WU et al., 2017; WANG et al., 2020). Dentre os compostos orgânicos de As, os mais comuns são o ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA), ácido trimetilarsínico (TMA) e óxido de trimetilarsina (TMAO) (ZHAI et al., 2017; HUSSAIN et al., 2019). Ambas as espécies voláteis (por exemplo, TMA e TMAO) e não voláteis (por exemplo, MMA e DMA) metiladas são consideradas menos tóxicas do que as inorgânicas (ZHAI et al., 2017). Sob condições sulfídicas, tioarsenatos podem ser formados (PLANER-FRIEDRICH et al., 2017; AFTABTALAB et al., 2022)

O consumo prolongado de água contaminada com As e a exposição crônica à contaminação em larga escala são os principais modos de intoxicação por arsênio (USEPA, 2000). As doenças mais comuns provocadas por esta exposição são de pele, cardiovasculares e efeitos carcinogênicos (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002 ; ANTONIADIS et al., 2019 ; REHMAN et al., 2021; AFTABTALAB et al., 2022) como câncer de pele, pulmão (inalação), próstata, bexiga, rim e fígado (NRC, 1999).

O uso da água subterrânea no abastecimento público pode ser viável, devido à superior qualidade quando comparada com as águas superficiais, e também por sofrerem uma influência menor da sazonalidade pluviométrica. Todavia, em alguns locais do Quadrilátero Ferrífero (QF) existe a possibilidade da ocorrência de As nas águas subterrâneas, o que torna estas águas impróprias para o consumo humano sem um tratamento específico para a remoção do elemento (BORBA et al., 2004).

Borba et al. (2004) evidenciam a importância do monitoramento constante de As das águas do abastecimento público, nos sedimentos dos rios, nos solos, nas rochas, nas águas superficiais e subterrâneas em vários pontos do QF, pois os parâmetros de qualidade de água normalmente avaliados não levam em consideração a presença de As e os tratamentos realizados no tratamento com adição de cloro e flúor não removem o As da água.

A sorção é um meio para controlar a mobilidade e transporte de As em sistemas de águas superficiais e subterrâneas. Oxihidróxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn) e minerais de argila são habitualmente associados a materiais particulados / sólidos e têm se mostrado sorbentes significativos (BIDONE et al., 2016). A extensão da adsorção de arsênio é influenciada pela química da fase aquosa, incluindo pH, especiação e presença e concentração de íons concorrentes (STOLLENWERK., 2003; BIDONE et al., 2016).

2.2.2. Formas do As no ambiente e solos

O arsênio é encontrado na natureza em diversas formas químicas orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em complexos biológicos, reações químicas e em algumas utilizações industriais, como a manufatura de determinados vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros (HOWARD et al., 1993; STUMMEYER et al., 1996). Na agricultura, o arsênio encontrava-se outrora na composição dos herbicidas, inseticidas e desfolhantes, e eram encontrados em fármacos usados no tratamento de determinadas doenças. É ainda utilizado em atividades relacionadas à preservação de madeira, e encontrado nos rejeitos de mineração, das atividades de refino dos metais não-ferrosos e da queima de carvão, rico em arsênio (BURGUERA, M. et al., 1993; GUHA MAZUMDER, et al., 2012).

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) permitia o uso do arsênico na composição de alguns pesticidas, herbicidas de utilização agrícola e tintas (Resolução - RDC nº 135 de 17/05/02). Mas o uso comercial de produtos agrícolas à base de arsênico está em queda desde a década de 1960 (NEIGER et al., 2004) devido ao seu potencial tóxico. Portanto, o As é uma das causas de intoxicação menos frequentes em rebanhos devido ao seu banimento de quase todas as fases das atividades agropecuárias (RADOSTITS et al. 2007). O uso indiscriminado de fertilizantes que contém As como impureza, principalmente fontes de boro, tem ocasionado acúmulo deste elemento em alguns solos (ISLAM et al, 2016). O arsênio presente nos produtos de uso agrícola pertence à família dos compostos arsenicais orgânicos alifáticos (PLUMLEE, 2006). A contaminação por

arsênico nos solos pode provocar poluição das águas subterrâneas, toxicidade em plantas e animais, e até ausência de vegetação (MUKHERJEE e BHATTACHARYA, 2001).

A ocorrência natural de arsênio é dependente de vários processos, como intemperismo de rochas e sedimentos, atividades hidrotérmicas e geotérmicas, dissolução de minerais de sulfeto, queimadas e deposição de partículas carregadas pelo vento (National Research Council, 1999).

No Brasil, as fontes naturais identificadas de contaminação por As estão relacionadas a rochas com depósitos auríferos sulfetados, como as da região do Quadrilátero Ferrífero (MG), as da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), as da Mina III (Crixás, GO) e as do Vale do Ribeira (SP) (BARRA et al., 1999; PATACA et al., 2005). Assim, as fontes antropogênicas pontuais no país estão associadas a atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos.

A concentração de arsênio encontrada na atmosfera aumenta devido às atividades de fundição, combustão de combustíveis fósseis e atividade vulcânica. A emissão de arsênio no ar é dependente da sua concentração na matéria-prima, qualidade do combustível ou resíduo, método de produção, temperatura, pressão, composição do gás e eficiência de filtros utilizados para purificação dos efluentes gasosos (FLORA, 2015). Devido a determinadas etapas de evaporação-condensação em elevadas temperaturas, o arsênio se gaseifica parcial ou totalmente. A queima de combustíveis libera As na atmosfera com níveis típicos de 0,1 a 80 mg.kg⁻¹ (peso seco) para carvão e biomassa, e até 500 mg kg⁻¹ (peso seco) de lodo de esgoto (FLORA, 2015).

O As transportado pelo ar é transferido para recursos hídricos por precipitação úmida ou seca e aumenta a concentração no meio aquoso. As cinzas volantes (*fly ash*) da combustão de carvão são produzidas em quantidades substanciais em todo o mundo e contribuem como uma fonte antropogênica potencial e significativa de As na atmosfera (SENIOR, et al., 2000). O As atmosférico proveniente da queima de carvão tem sido relatado como uma das principais causas de câncer de pulmão em algumas áreas da China e da Índia, havendo exposição por inalação direta de queima de carvão doméstico (FINKELMAN et al., 1999). O carvão apresenta formas inorgânicas e orgânicas de arsênio; relacionadas à presença e mineralização de sulfetos (ABERNATHY et al., 2001).

Em sedimentos oceânicos, a concentração média documentada de arsênio em profundidade foi estimada em aproximadamente 40 mg.kg⁻¹. Os minerais de arsênio mais relevantes na crosta oceânica são cobaltita (CoAsS), loellingita-safflorito (FeS₂(Co, Fe) As₃),

luzonita (Cu_2AsS_4), tennantita ($\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$) e arsênico elementar, principalmente intercrescido com ouro (MOZGOVA et al., 2005). Nos sedimentos oceânicos, o arsênio em geral apresenta maiores teores em sedimentos de grãos finos, principalmente aqueles ricos em matéria orgânica, minerais sulfetados, fosfato ou óxidos de ferro (PLANT et al., 2005). Encontram-se também compostos de arsênio na flora e na fauna marinha, devido à facilidade de troca com formas de N e S (HOWARD et al., 1993) e P (BURGUERA et al., 1991), em suas vias metabólicas, por arsênio.

A Resolução 420/2009, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (alterada pela Resolução nº 460/2013), dispõe sobre critérios e níveis orientadores que refletem a qualidade do solo (e águas subterrâneas), quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas. A Res. CONAMA 420/2009 também fornece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por As (Tabela 2) em decorrência de atividades antrópicas, indicando a necessidade de ações de intervenção quando os teores encontrados oferecem algum tipo de risco ambiental. Nesse sentido, no que se refere ao solo, a resolução estabelece que:

- Valor de Referência de Qualidade - VRQ - é a concentração de determinada substância no solo, que define um solo como não-contaminado.
- Valor de Prevenção - VP - é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo ainda capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos.
- Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana; considerado um cenário de exposição genérico.

Tabela 2: Valores Orientadores para As em solo (CONAMA, 2009).

Substância	Solo (mg.Kg^{-1} de peso seco)				
	Referência de Qualidade	Prevenção	Agrícola	Intervenção Residencial	Industrial
As	3,5	15	35	55	150

A concentração média de arsênio em solos varia entre 5 e 10 mg.kg⁻¹, mas em turfeiras e pântanos, a concentração de arsênio no solo apresenta valores mais altos (média 13 mg.kg⁻¹), devido ao aumento de sulfetos sob condições reduzidas (FLORA, 2015). O As ocorre nos solos principalmente na forma de arsenato (AsO₄³⁻) sob condições oxidantes. Essa forma de arsênio é fortemente adsorvida em argilas, óxidos/hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. Em solos alcalinos e calcários, a forma principal é ligada a CaCO₃ (FLORA, 2015). O Conselho Estadual de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais (COPAM), em sua portaria nº 166, de 29 de junho de 2011, estabelece como referência de qualidade a concentração de até 8 mg.kg⁻¹ de As em solo seco e de 10 mg.L⁻¹ de As em águas subterrâneas. A tabela 3 demonstra típicas faixas de concentração de arsênio em rochas da crosta terrestre.

A lixiviação de arsênio no subsolo é fraca para solos tropicais intemperizados, similar a dos fosfatos, e é mais acentuada em solo arenoso devido à fraca sorção nesses ambientes. A sorção é dependente da concentração de arsênio, do tempo de contato e da concentração de óxidos de Fe e Mn presentes no perfil. A mobilidade de As nos solos aumenta sob condições redutoras, como solos inundados, pela redução dos óxidos de Fe e Mn. A elevação do pH também influencia no aumento da mobilidade do arsênio, provocando uma alteração dos arsenatos de Al e Fe para o arsenato de Ca, a longo prazo.

Tabela 3: Abundância natural de arsênio em materiais crustais (JACKS e BHATTACHARYA, 1998).

Tipo de rocha	Abundância (mg.kg ⁻¹)
Rochas ígneas	
Ultrabásica	0,3–16
Basaltos	0,06–113
Andesitos	0,5–5,8
Granitos / vulcânicos silícicos	0,2–13,8
Rochas sedimentares	
Xistos e argilas	0,3–490
Fosforita	0,4–188
Arenitos	0,6–120
Siltito	0,1–20
Carvão mineral	1,0–1.500
Turfa	16–340

A ocorrência natural de minerais contendo arsênico em rochas pode enriquecer significativamente a concentração de arsênio no solo. Solos nas proximidades de minas de ouro, bem como resíduos de processamento de ouro, geralmente contêm concentrações elevadas de arsênio (SPROAL et al., 2002). Em solos aerados, a forma inorgânica predominante de As é o arsenato e está principalmente associada a óxidos de ferro (AFTABTALAB et al., 2022).

A biodisponibilidade do arsênio no solo depende das propriedades físicas e químicas do solo (SILVA JÚNIOR, J. M. 2022) e da água, como pH, condições redox, presença de agentes precipitantes, complexantes, sorbentes e composição mineralógica do solo e textura (STOPELLI et al., 2020). Além disso, os fatores climáticos, hidrogeológicos e geomorfológicos também exercem influência na mobilidade e na disponibilidade de arsênio (FLORA, 2015). As bactérias também desempenham importantes funções para aumentar a mobilidade do arsênio no solo, pois aumentam a bio-metilação do As, formando compostos móveis do elemento (FLORA, 2015).

Em aquíferos ou sedimentos superficiais (condições anóxicas), o As aparece principalmente na forma inorgânica de arsenito (NIAZI et al., 2018; HUSSAIN et al., 2019). A concentração de arsênio em águas fluviais é dependente da litologia, fluxo de base, recarga da superfície e efluentes industriais ou de esgoto. Outro fator que influencia a concentração de arsênio na água fluvial é decorrente de atividade de mineração, como resíduos de minas e rejeitos de moinhos. Foi encontrada uma alta concentração de arsênio (200-300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) nas águas superficiais afetadas pelas atividades de mineração de estanho e ouro na província de Nakhon Si Thammarat - Tailândia (WILLIAMS et al., 1996).

O limite de concentração total de As em água doce e subterrânea (para consumo humano) estabelecido pela legislação brasileira é de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Resolução n. 357; CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente 2005).

3. JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E HIPÓTESES

Em virtude de altos teores totais de As encontrados em alguns solos do estudo, ultrapassando 200 mg kg^{-1} (Vilela, E.F., não publicado) do Complexo Ultramáfico do Morro das Almas, existe preocupação de contaminação nessa região de Bom Sucesso. Assim, acredita-se ser necessário avaliar os teores deste elemento químico no solo, por meio de diferentes extratores, para estimar a potencial liberação de As para o solo e os recursos hídricos local.

As hipóteses são:

I – devido aos altos teores totais de As em alguns solos, reportados preliminarmente, estes solos podem ser uma fonte de contaminação para a região;

II – os diferentes solos no Morro Paraíso, embora desenvolvidos do mesmo material de origem, diferem em teores e partição de As, a depender de seu grau de desenvolvimento.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar diferentes formas de arsênio em solos desenvolvidos de esteatito (um tipo de rocha rica no mineral talco) no Morro Paraíso, no Complexo Ultramáfico do Morro das Almas, Bom Sucesso-MG. Assim, este trabalho busca realizar extrações nos solos com extratores que apresentam diferentes intensidade e seletividade, ou seja, com diferentes capacidades extrativas desde formas mais prontamente disponíveis até os retidos em colóides, e o adsorvido a argilominerais e formas mais estáveis no solo, para estimar a disponibilidade deste elemento no solo de curto a longo prazo e se irão ultrapassar níveis de orientadores estabelecidos por órgãos ambientais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Localização e caracterização da área de estudo

Os solos deste estudo foram coletados no distrito de Aureliano Mourão, próximo à cidade de Bom Sucesso, MG (Figura 1). A área está localizada adjacente a uma serra de itabirito (Serra de Bom Sucesso), na extensão mais ao sul do Quadrilátero Ferrífero, uma das maiores províncias de mineração de Fe do mundo. De acordo com Quemeneur e Noce (2017) a geologia regional é dominada por rochas silicáticas ácidas a oeste, e máficas a oeste.

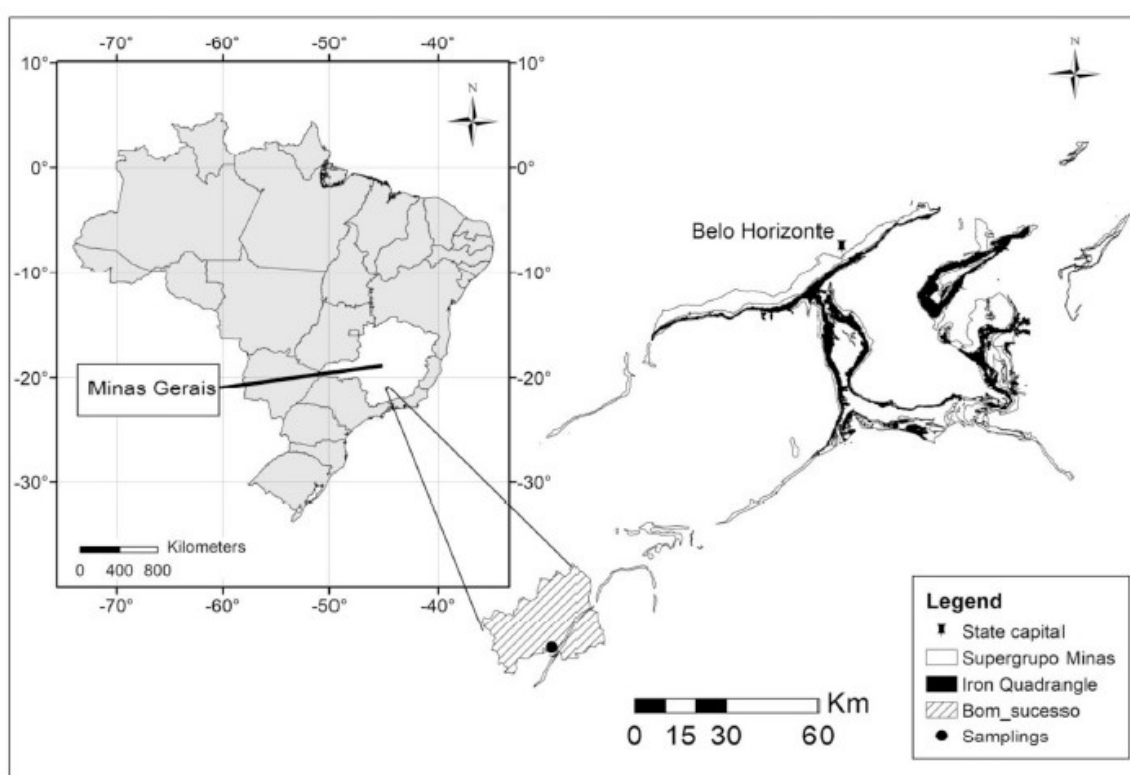


Figura 1 Localização do Morro das Almas na cidade de Bom Sucesso –MG (Vilela et al, 2019).

O Morro do Paraíso é um afloramento de esteatito (talco-xisto) e, apesar de sua pequena extensão, apresenta três diferentes vegetações nativas: 1) no cume e nas encostas W-NW, por uma savana esparsa; 2) floresta semidecidual nas encostas N e NE, e ao longo de uma drenagem no Piemonte, e 3) nas encostas S e SW, de frente para o cânion do Rio das Mortes, a vegetação dominante é a floresta úmida (ver mapas e imagens aéreas em Vilela et al., 2019, 2020). A região foi objeto de estudo botânico (GUIMARÃES et al., 2019), que mostrou

grande diversidade de plantas na área de estudo, identificando 246 espécies de árvores em 59 famílias. O único uso da terra agrícola é uma pastagem, nas encostas W-SW e no Piemonte.

O clima regional é Cwa, temperado (mesotérmico) com invernos secos e verões chuvosos, com temperatura média anual de 19,4 ° C e precipitação pluviométrica de 1.530 mm de acordo com a classificação de Köppen (DANTAS et al., 2007). A vegetação da área está em transição entre os biomas Mata Atlântica e Savana Central (Cerrado), contendo áreas de vegetação de cerrado, mata semidecidual e até mata úmida, no cânion do Rio das Mortes.

3.2. Amostragem e descrição dos perfis

Para este estudo, foram selecionados solos representativos do afloramento de esteatito do Morro Paraíso. Os perfis do solo foram escavados a uma profundidade mínima de 1 m ou até contato lítico ou petroférico. Cada perfil foi georreferenciado, analisado química e fisicamente (Tabela 4) e classificado de acordo com a US Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2010). O declive em cada local foi estimado com um clinômetro e variou de 5 a 90%. Em todos os locais de amostragem, os solos se desenvolveram a partir do intemperismo de esteatito, exceto o solo na linha de drenagem, que pode ser considerado formado a partir de petroplintita ferrífera formada a partir do esteatito.

Oito solos foram descritos por Vileta et al. (2019), variando de Neossolos com pouca profundidade no perfil e Latossolos com profundidade acentuada, com suítes mineralógicas principalmente de talco e hematita, dependendo da inclinação e posição da paisagem. A composição química total desses solos, determinada por fluorescência de raios-X (Tabela 3), variou amplamente, de altos teores de MgO (19%) e baixos teores de SiO₂ (<40%) em um Neossolo Litólico pouco desenvolvido, a muito alto (69%) teor de Fe₂O₃ em um Plintossolo Pétrico Concrecionário (Tabela 1). Através desta sequência de intemperismo, os conteúdos de Fe₂O₃ foram negativamente correlacionados com MgO e SiO₂ móveis, e altamente correlacionados com as concentrações de Al₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ e ZrO₂ (VILELA et al., 2019). Essas correlações demonstram o acúmulo residual de Fe como excelente indicador do estágio de intemperismo para topossequências de solo ultrabásico, mas não se sabe como outro elemento-traço de preocupação ambiental seria retido e particionado entre as fases minerais em solos de esteatita. De modo geral, os solos estudados apresentaram altos teores de óxidos primários e secundários de Fe, que promoveram a acumulação residual de metais pesados como Cr e Ni (Vilela et al., 2020).

Vilela et al. (2020) utilizaram extratores similares ao do presente trabalho para determinar a partição de vários metais pesados, porém com leitura em aparelho ICP-OES o que não retornou valores confiáveis para o As, motivando a necessidade desta pesquisa específica. Em análise preliminar por fluorescência de raios-X (não publicado), o saprolito (rocha apodrecida) de esteatito registrou um teor de 24 mg kg^{-1} de As, enquanto cristais de magnetita primária fibrosa, comuns na área, continham 117 mg kg^{-1} de As.

Tabela 4: Caracterização dos solos e horizontes, e minerais em ordem decrescente conforme o pico da difração de raio-X.

Aspecto do solo e posição	Horizonte/Profundidade	pH	Al ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Argila	Areia	C.O.	Suítes minerais		
		H ₂ O		g.Kg ⁻¹		g.Kg ⁻¹		%	Argila	Silte	Areia
Topo/Neossolo - b5%	A (0-6)	5.90	0.07	0.46	1.16	424	194	2.86	T, G, H	T, A, H, Q, R, Mt., P, Z	T, A, H, Q, R, Mt
NE/Neossolo - 35%	A (0-30)	5.90	0.08	2.01	3.77	420	149	2.89	T, G, H, K	T, A, S, Q, G, H, Mt	T, Q, G, H, Mt
S/Neossolo - 90%	A1 (0-7)	6.30	0.06	8.10	6.40	308	177	13.76	T, G, H, K, Q	T, S, C, A, H, G	T, C, S, A, H, G, Q, R
	A2 (7-21)	5.60	0.11	2.23	4.77	304	253	4.21	T, G, H, K, Q	T, S, C, A, H, G	T, C, S, A, H, G, Q, R
	A3 (21-25)	5.60	0.09	0.52	3.79	234	328	1.41	T, G, H, K	T, S, C, A, H, G	T, C, S, H, G, Q, R
SW/Cambissolo -30%	A1 (0-16)	5.70	0.07	4.77	5.47	475	114	10.98	T, G, H, Gi, K	T, Q, Gi, H, Mt., G	T, Gi, Q, H, Mt., G
	A2 (17-36)	5.60	0.11	1.57	3.01	511	124	4.54	T, G, H, Gi, K	T, Q, Gi, H, Mt., G	T, Gi, Q, H, Mt., G
	A3 (36-100)	4.70	0.18	0.10	0.57	464	120	2.49	T, G, H, Gi, K	T, Q, Gi, H, Mt., G	T, Gi, Q, H, Mt., G
NW/Cambissolo -15%	A (0-16)	5.70	0.11	1.30	2.47	492	153	3.74	T, G, H	T, Q, H, G, Mt., S, A, C	T, S, A, Mt., H, G
	AB (16-57)	5.80	0.04	0.10	0.99	430	230	2.23	T, G, H	T, Q, H, G, Mt., S, A, C	T, A, Mt, G, H
	B1 (57-105)	5.80	0.00	0.10	0.23	571	109	0.73	T, G, H	T, Q, H, G, C	T, S, Mt., G, H
	B2 (105-150)	6.20	0.00	0.10	0.32	493	128	0.70	T, G, H	T, Q, H, G, C	T, S, Mt., G, H
	B3 (150+)	6.70	0.00	0.10	0.42	577	141	0.40	T, G, H	T, Q, H, G, C	T, Mt., G, H
W/Latossolo -14%	A (0-15)	6.50	0.00	1.89	1.59	402	95	2.00	G, H, Gi, K	T, Q, Mt., H	Q, H, T, G, Mt
	AB (15-95)	5.60	0.03	0.36	0.29	463	84	1.44	G, H, Gi, K	T, Q, Mt., H	Q, H, T, G, Mt
	B1 (95-110)	6.20	0.03	0.10	0.11	574	93	0.64	G, H, Gi, K	T, Q, Mt., H	Q, H, T, G, Mt
	B2 (110-170+)	6.40	0.03	0.17	0.27	642	91	0.50	G, H, Gi, K	T, Q, Mt., H	Q, H, T, G, Mt
Piemonte/Latossolo -20%	AP (0-5)	5.30	0.40	1.61	1.33	370	280	2.87	G, H, K, Gi	Gi, Q, Mt., H, G, T	Q, H, G, T
	A2 (6-36)	6.30	0.03	1.73	0.35	348	330	2.26	G, H, K, Gi	Gi, Q, H, Mt., G	Q, H, G, T
	BW1 (36-140)	6.20	0.03	0.24	0.28	390	292	0.96	G, H, K, Gi	Gi, Q, Mt., H, G, T	Q, H, G, T
	BW2 (140-200+)	6.60	0.05	0.12	0.20	410	313	0.63	G, H, K, Gi	Gi, Q, Mt., H, G, T	Q, H, G, T
Linha de Drenagem - Plintossolo -16%	A (0-8)	5.10	0.2	0.3	1.3	183	510	3.07	H, G, Gi, Mh	Gi, Mt., H, G, S	Q, Gi, Mt., H, G
	B (8-100)	5.80	0.1	0.1	0.2	181	446	1.71	H, G, Gi, Mh	Gi, Mt., H, G, S	Q, Gi, Mt., H, G

Obs. Al⁺³ trocável, Ca⁺² e Mg⁺² extraídos com KCL 1 M L⁻¹. OC = carbono orgânico por combustão a seco. G = goethita; H = hematita; K = caulinita; Q = quartzo; Gi = gibbsita; Mh = maghemita; Mt. = magnetita; R = Rutilo; A = anfíbio; S = serpentina, C = clorita, P = piroxênio, Z = zeólita. Nota: a cromita (FeCr₂O₄) também ocorre na areia, mas é indistinguível da hematita na difração de raios-X. Todos os dados extraídos de (Vilela, 2019 e 2020).

3.3. Análise total e preparo das amostras

A fim de determinar as concentrações totais de As e estudar os materiais originais do solo, as amostras de terra fina foram finamente moídas (<105 μm) e analisadas por fluorescência de raios-X semiquantitativa em um aparelho WDXRF - S8 Tiger (Bruker), trabalhando a 4 kW, 60 kV e 170 mA.

As amostras de solo foram submetidas à fragmentação manual, seguida de secagem ao ar e peneiramento em malha de 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA). Para digestão nítrica, alíquotas de 10 g foram maceradas em almofariz de ágata e passadas por completo em peneira com abertura de 0,075 mm, proposto na norma EPA 3051A (USEPA, 2007).

Em todos os métodos de extração descritos em literatura, a finalidade é simular um processo que pode ocorrer no solo. Assim, as amostras em duplicata foram submetidas a diferentes extrações com extratores com distintos potenciais extrativos.

3.4 Extração com água

O método de extração com água tem o propósito de determinar a concentração de As que se encontra mais prontamente disponível para as plantas, ou seja, o elemento em sua forma solúvel, que apresenta potencial mais imediato de contaminação dos solos, recursos hídricos, fauna e flora.

Para a análise, foram pesados 10 g de TFSA em erlenmeyer de 125 ml, adicionando 50 ml de água deionizada e agitando por 5 minutos em agitador mecânico a 200 rpm, depois passando a suspensão por um filtro de papel de 0,45 μm .

3.5 Extração com Mehlich-I

As soluções diluídas de ácidos fortes, como a de Mehlich-I, deslocam alguns íons para a solução do solo, a partir dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos. O extrator Mehlich-I é adequado para metais pesados, porém, pode superestimar os teores lábeis devido, principalmente, à dissolução de metais associados a carbonatos (NOGUEIROL, 2008).

Para esta análise, foram pesados 10 g de solo de TFSA em erlenmeyer de 125 ml, adicionado 50 ml de solução Mehlich-1, solução de ácido clorídrico (HCl) P.A. e ácido sulfúrico (H_2PO_4) P.A. com 0,05 mol L^{-1} e 0,0125 mol L^{-1} , respectivamente. Após agitação mecânica por 5 minutos, a suspensão foi passada por um filtro de papel de 0,45 μm (EMBRAPA, 1997; DONAGEMMA et al., 2017).

3.6 Extração com Oxalato de Amônio

O método do oxalato foi desenvolvido por Tamm (1922) e, posteriormente modificado por Schwertmann (1959). Este método baseia-se na afinidade do oxalato em meio ácido para formação de quelatos após a dissolução dos óxidos e oxi-hidróxidos amorfos (de Fe, Al, Mn, Si), ou cristalinos de pequena ordem, liberando elementos neles retidos, mas preservando os minerais cristalinos (EMBRAPA, 1997).

O método utiliza solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, consiste em promover a dissolução durante duas horas, sem reagir com formas cristalinas de óxidos de ferro, tais como goethita e hematita (SCHWERTMANN, 1964). Esse procedimento deve ser realizado na ausência de luz, uma vez que formas cristalinas podem ser dissolvidas, além da degradação do reagente em tais circunstâncias. Embora se espere que os Latossolos apresentem baixos teores de óxidos amorfos de Fe, essa fração pode ser importante na retenção de metais nos biossólidos (SILVEIRA, 2002) e em solos pouco intemperizados ou hidromórficos.

Para a análise, foram pesados 0,5 g de solo em tubo de centrífuga, em seguida adicionou-se 20 ml de oxalato ácido de amônio 0,2 M pH 3,0. Após agitado por 4 horas no escuro, e centrifugado por 15 minutos a 2.000 rpm, adicionou-se o líquido sobrenadante em papel filtro quantitativo (retenção de partículas de 7-12 μm) para filtração e foram armazenados em vidro escuro, previamente à determinação de As (TEIXEIRA et al., 2017).

3.7 Extração com Ácido Nítrico

A análise da disponibilidade de médio a longo prazo de As foi conduzida por digestão com 5 ml de HNO_3 concentrado, aquecido por micro-ondas e selado frascos de teflon, conforme método SW-846 3051A (USEPA, 2007). Vale ressaltar que a extração difere das demais não apenas pela solução, mas também pelas condições da extração em si, como temperatura, pressão específica e atmosfera em um sistema fechado.

Foram pesados 0,50 g de cada amostra, em tubos de teflon, com a adição de 5 mL de ácido nítrico 65% (v/v). As amostras seguiram para o forno micro-ondas, onde a digestão ocorreu por 5 minutos, com aquecimento de 20 minutos para atingir a temperatura de 170°C . Após o resfriamento em temperatura ambiente, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo (retenção de partículas de 7-12 μm), transferidos para balões volumétricos aferidos de 50 mL e o volume completado com água deionizada. Para cada lote de 20 amostras duplicadas, um frasco em branco e uma amostra de solo padrão com valores

certificados de metais pesados (Montana II Soil, NIST SEM 2711a e San Joaquin Soil, AR2709a) foram incluídos e passaram pela extração junto com as amostras desta pesquisa.

3.7 Quantificação

Após o final de cada extração, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica, e quando as concentrações estavam abaixo da detecção limite, um atomizador de forno de grafite foi usado para determinação em baixas concentrações.

Os resultados da extração com ácido nítrico foram corrigidos de acordo com média da recuperação das amostras padrões com valores certificados (60%) (Montana II Soil, NIST SEM 2711a e San Joaquin Soil, AR2709a) (Tabela 5).

Tabela 5. Concentração média e recuperação de metais pesados determinada na amostra padrão Solo Montana (SRM 2711a) e San Joaquin (AR2709a).

	Concentração certificada	Concentração amostra	Recuperação
mg Kg ⁻¹		%
AR 2711a Montana II	89.00	53.1471	60
AR2709a San Joaquin	7.80	4.7586	61

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Teores totais e parciais de As

Os resultados da análise de fluorescência de raios-X (tabela 6) destacam 16 amostras de solos (Topo/Neossolo A1; SW/Cambissolo-A2; NW/Cambissolo-B3; W/Latossolo-A, AB, B1 e B2; S/Neossolo- A1, A2 e A3; Piemonte/Latossolo- Ap, A2, Bw1 e Bw2; e Plintossolo-A2 e Bc) dos 23 estudados com teores até 15 vezes maiores (Piemonte/Latossolo – Bw2 225 mg kg⁻¹) do que os estabelecidos pelas diretrizes CONAMA Resolução 420/2013, onde a concentração de 15 mg kg⁻¹ é uma condição de alerta para prevenção para solos e de 35 mg kg⁻¹ para solos agrícolas. Essa resolução se refere a teores determinados por ácido nítrico, portanto a aplicação não é direta, embora a possibilidade de risco ambiental tenha sido levantada com esses teores.

Os teores de As solúvel, ou seja, prontamente disponível, extraído em água, estiveram sempre abaixo do limite de detecção e, portanto, não foram apresentados. O teor de As disponível no complexo de troca do solo, extraído em ácido diluído Mehlich-I, foi sempre baixo, atingindo o maior valor de 0.3 mg kg⁻¹. O maior valor de As (4.07 mg.kg⁻¹) extraível por oxalato de amônio, referente a compostos amorfos ou pouco cristalinos de óxidos de Fe e

Al, foi bem superior aos valores em Mehlich-I, mas ainda relativamente baixos. Finalmente, formas de As ligadas a minerais mais estáveis (cristalinos), extraídos por ácido nítrico atingiram concentrações maiores. Em amostras como SW/Cambissolo-A1, houve três vezes mais As ($13,311 \text{ mg kg}^{-1}$) que o teor mais alto extraído por oxalato, mas ainda não atingindo alerta de prevenção conforme diretrizes CONAMA 420/2013. Assim, os resultados das extrações seletivas de As tiveram, como esperado, um comportamento crescente com a força do extrator: água (zero em todas as amostras, não apresentado) < Mehlich-1 < oxalato de amônio < ácido nítrico (Tabela 6). Portanto, apesar das altas concentrações totais de As (conforme determinado pela fluorescência de raios-X), sua disponibilidade de médio a longo prazo é pequena, geralmente dentro dos valores de referência de qualidade em todo o estado (8 mg kg^{-1} – Copam, 2011), e nunca excedendo os limites de prevenção citados acima.

O solo/horizonte com menor teor de As foi um NW/Cambissolo-A com 0,07 e 0,05 mg.kg^{-1} (Tabela 6), extraído em Mehlich-1 e oxalato, respectivamente, e teores abaixo de detecção para ácido nítrico, ou seja, com teores desprezíveis de As, embora seu teor total por FRX seja de 4 mg.kg^{-1} . O maior teor extraído por ácido nítrico encontrado de $13,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ foi no solo/horizonte SW/Cambissolo-A1 e $4,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ extraído por oxalato no solo/horizonte W/Latossolo-B2 (Tabela 5). Dos solos estudados, 59% apresentaram valores inferiores a $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ dos três extratores, concentrações menores do que as aceitáveis de As para valores de referência de qualidade (8 mg.kg^{-1}) (Copam, 2011). Tais limites foram excedidos apenas nos solos (Topo/Neossolo-A1; SW/Cambissolo-A1; SW/Cambissolo-A3; W/Latossolo-B1; e W/Latossolo-B2), e nunca ultrapassaram o intervalo de alerta pelas diretrizes CONAMA Resolução 420/2013, de 15 mg.kg^{-1} , e de 35 mg.kg^{-1} para solos agrícolas. Flora (2015) evidencia que sob condições oxidantes o As é fortemente adsorvido em argilas, óxidos/hidróxidos de Fe e Mn (AlAsO_4 e FeAsO_4) e matéria orgânica, o que pode explicar os baixos teores semi-totais em relação aos totais, uma vez que os solos estudados possuem teores muito altos de Fe como óxidos primários e secundários (VILELA et al., 2019), que podem reter o As em formas essencialmente estáveis.

Embora os resultados sejam em sua maioria baixos, podem ainda ser relevantes, uma vez que não há muitos estudos sobre a disponibilidade de As em uma sequência de intemperismo de solos desenvolvidos de rochas ricas em talco nos trópicos úmidos.

Tabela 6: Teor em mg.kg^{-1} dos extratos determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite, e teor total determinado em fluorescência de raios X.

Solo	Horizonte	Mehlich-I	Oxalato	Ácido nítrico Mg.kg^{-1}	Total
Topo/Neossolo	A1	0,048	2,157	9,881	45
NE/Neossolo	A1	0,017	0,24	6,298	12
SW/Cambissolo	A1	0,065	3,884	13,311	11
	A2	0,073	1,971	8,014	19
	A3	0,092	4,058	11,073	13
NW/Cambissolo	A	0,071	0,052	0	4
	AB	0,019	0,148	0,126	14
	B	0	0,136	0,288	13
	B2	0	0,292	1,083	9
W/Latossolo	B3	0,016	0,311	0,741	27
	A	0,033	2,937	2,586	39
	AB	0,233	3,22	6,675	34
	B1	0,301	3,928	8,122	47
S/Neossolo	B2	0,133	4,072	9,862	47
	A1	0,008	0,266	0,51	17
	A2	0,009	0,304	0,785	51
	A3	0,017	0,306	0,777	96
Piemonte/Latossolo	Ap	0	0,117	0,145	172
	A2	0	0,11	0,268	155
	Bw1	0	0,12	0,281	210
	Bw2	0,014	1,574	0,209	225
Plintossolo	A2	0,023	0,296	1,39	114
	Bc	0,026	0,323	1,05	112

A partição relativa dos reservatórios de As nos solos e horizontes (Figura 2 foi estabelecida através da proporção As extraído por cada extrator, em relação aos respectivos dados totais por FRX, sendo a diferença entre teores totais e os extraídos por ácido nítrico o somatório de As em formas residuais. De forma geral, os solos com maiores valores residuais são os que apresentam maiores teores de Fe-(oxi)(hidr)óxidos (Piemonte/Latossolo e Plintossolo) (Tabela 2). Assim, podemos observar que, mesmo utilizando uma extração com ácido forte, grande parte do As não foi extraído. Em outras palavras, a maioria do As provavelmente está dentro dos componentes mais resistentes, incluindo óxidos de Fe primários e secundários do solo. Vilela et al. (2020) destacam o mesmo comportamento para Cr e Ti, onde óxidos de Fe cristalinos e pedogênicos foram o único reservatório relevante para

retenção de Cr e Ti além das formas residuais, o que pode ser devido à sua liberação do talco e alteração direta de cromita e magnetita.

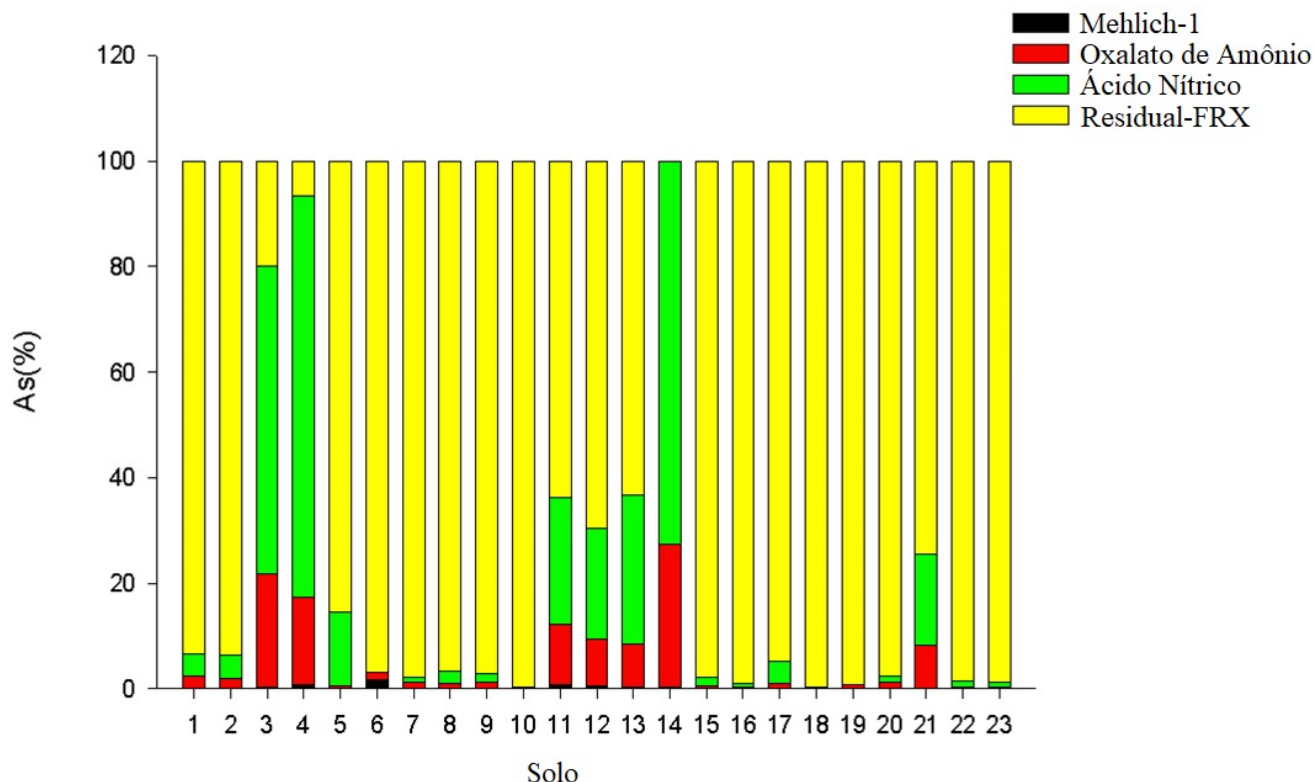
Por outro lado, no Cambissolo/SW e no Latossolo-W, as formas extraíveis por ácido nítrico compreenderam parte significativa do As semi-total, inclusive atingindo 100% no horizonte mais profundo.

Vilela et al. (2019, 2020), descrevendo a micromorfologia dos solos deste estudo, evidenciou que todos os solos, mesmo os mais intemperizados (Plintossolo), apresentam fragmentos de esteatito ou saprolito revestidos com óxidos de Fe escuros. Tais revestimentos, visivelmente até macroscopicamente em cascalhos, certamente estariam promovendo uma proteção física, impedindo a extração do As, mesmo com o extrator mais forte (ácido nítrico).

No entanto, mesmo com os resultados evidenciando baixos riscos para a saúde animal e humana, pela sorção do As aos óxidos pedogênicos ou a minerais primários resistentes, sugere-se que novos No entanto, mesmo com os resultados evidenciando baixos riscos para a saúde animal e humana, pela sorção do As aos óxidos pedogênicos ou a minerais primários resistentes, sugere-se que novos estudos possam ser realizados sobre os riscos ambientais devido a composição incomum de rochas ultramáficas e materiais associados que abundam nessa área (Vilela et al., 2020). O talco não é resistente ao intemperismo e, portanto, pode liberar rapidamente As retido em sua estrutura cristalina, embora esse mineral ainda exista em quantidade abundante em dois Neossolos e nos Cambissolos (Vilela et al., 2019). A cromita e a magnetita são mais resistentes, e fragmentos grosseiros desses minerais foram encontrados na área e na fração areia e silte (Vilela et al., 2020), e certamente explicam os altos valores de As residual, pois a magnetita local contém 115 mg kg^{-1} de As.

estudos possam ser realizados sobre os riscos ambientais devido a composição incomum de rochas ultramáficas e materiais associados que abundam nessa área (Vilela et al., 2020). O talco não é resistente ao intemperismo e, portanto, pode liberar rapidamente As retido em sua estrutura cristalina, embora esse mineral ainda exista em quantidade abundante em dois Neossolos e nos Cambissolos (Vilela et al., 2019). A cromita e a magnetita são mais resistentes, e fragmentos grosseiros desses minerais foram encontrados na área e na fração areia e silte (Vilela et al., 2020), e certamente explicam os altos valores de As residual, pois a magnetita local contém 115 mg kg^{-1} de As.

Figura 2: Partição percentual de As em porcentagem de extratos determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite, e teor total determinado em fluorescência de raios X.



Obs: Solos 1-Topo/Neossolo-A1; 2- NE/Neossolo-A1; 3-5- SW/Cambissolo-A1, A2, A3, resp.; 6-11 NW/Cambissolo-A, AB, B, B2, B3, resp.; 11-14 W/Latossolo-A, AB, B1, B2; 15-17 S/Neossolo-A1, A2, A3; 18-21 Piemonte/Latossolo-Ap, A2, Bw1, Bw2, resp.; 22-23 Plintossolo-A, B, respectivamente.

Outros fatores são a dinâmica do As no solo, pois o As pode ser liberado para o ambiente em determinadas condições. Por exemplo, durante o fluxo de água através no subsolo, a decomposição da matéria orgânica pode causar depleção de oxigênio e condições anaeróbicas, promovendo assim a dissolução redutiva e a dessorção de As dos óxidos de Fe (STAHL et al., 2016; KIM et al., 2018; RAJPERT et al., 2018), resultando subsequentemente em um aumento da disponibilidade de As no solo e nos sedimentos (AFTABTALAB et al., 2022) mais lábeis.

Nos ciclos de umedecimento e secagem, ou na alternância entre estações úmidas e secas, as transições redox de Fe em solos e sedimentos podem influenciar ainda mais a liberação ou sorção de As dos solos (FROHNE et al., 2011, 2014; RINKLEBE et al., 2016b). Quando o Fe se encontra em seu estado férrico (oxidado), o arsênio é imobilizado como

arsenato. No entanto, o As pode tornar-se rapidamente mobilizado como arsenito, após a redução microbiana do Fe ao seu estado ferroso (Fe^{+2}) (BLODAU et al., 2008).

Ambientes com a presença de C orgânico lábil influenciam os ciclos redox e a transformação de S (AFTABTALAB et al, 2022). Em ambientes ricos em S (solução contendo $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$) em condições anóxicas (ex., águas subterrâneas e arrozais inundados), a especiação de As é controlada pela atividade de S, devido à alta afinidade do arsenito com S (HASHIMOTO e KANKE, 2018). Assim, a presença de S em água e solos é relevante para a mobilidade e liberação de As (GUO et al., 2014; CUI e JING, 2019). É possível que tais condições ocorram em alguma camada de subsolo na área estudada, uma vez que os teores totais de C orgânico nos solos estudados, e, portanto, de S orgânico e inorgânico, são consideráveis (Vilela et al., 2019).

Bauer e Blodau (2006) evidenciam que o principal mecanismo que aumenta a mobilidade e a dinâmica do As é a competição entre As e matéria orgânica por sítios de sorção, influenciando diretamente a mobilidade do As nas águas subterrâneas (SHAHID et al., 2018; WU et al., 2019). Embora os óxidos de Fe no ambiente reduzam a mobilidade do As, fornecendo sítios de sorção (YAMAGUCHI et al., 2017), a presença de MO em solos ricos em Fe propicia o aumento da mobilidade do As e sua dinâmica.

O As, mesmo em concentrações totais elevadas, encontra-se nestes solos em uma forma muito estável, de baixa disponibilidade do elemento no solo e provavelmente ao ambiente em geral, amenizando o risco eminente de toxidez para flora e fauna, rejeitando assim nossa primeira hipótese.

4.2 Fatores que afetam teores de As nos solos estudados

A Fig. 3 mostra que o Fe_2O_3 e o As total (ambos determinados por fluorescência de raios-X) foram positivamente correlacionados ($r^2 = 0.51$), enquanto o As-ácido nítrico mostrou correlação menor, e negativa, ao Fe-FRX. O As extraível por Mehlich-I, oxalato e ácido nítrico foram plotados vs. óxidos de Fe extraíveis por ditionito, com correlações positivas, mas com baixos valores de r^2 (≤ 0.2), e ainda menores para Fe-oxalato.

O P_2O_5 , que apresenta comportamento semelhante ao As no solo, e ocorre principalmente na forma de fosfato (estruturalmente semelhante ao arsenato), também foi altamente correlacionado com o Fe_2O_3 total (Vilela et al., 2019). Da mesma forma, nossos dados mostram que o As total foi positivamente correlacionado com o Fe_2O_3 total, ($r^2 = 0.51$,

Fig. 3). Isto sugere que com o aumento de Fe_2O_3 total no solo, há também um aumento de As.

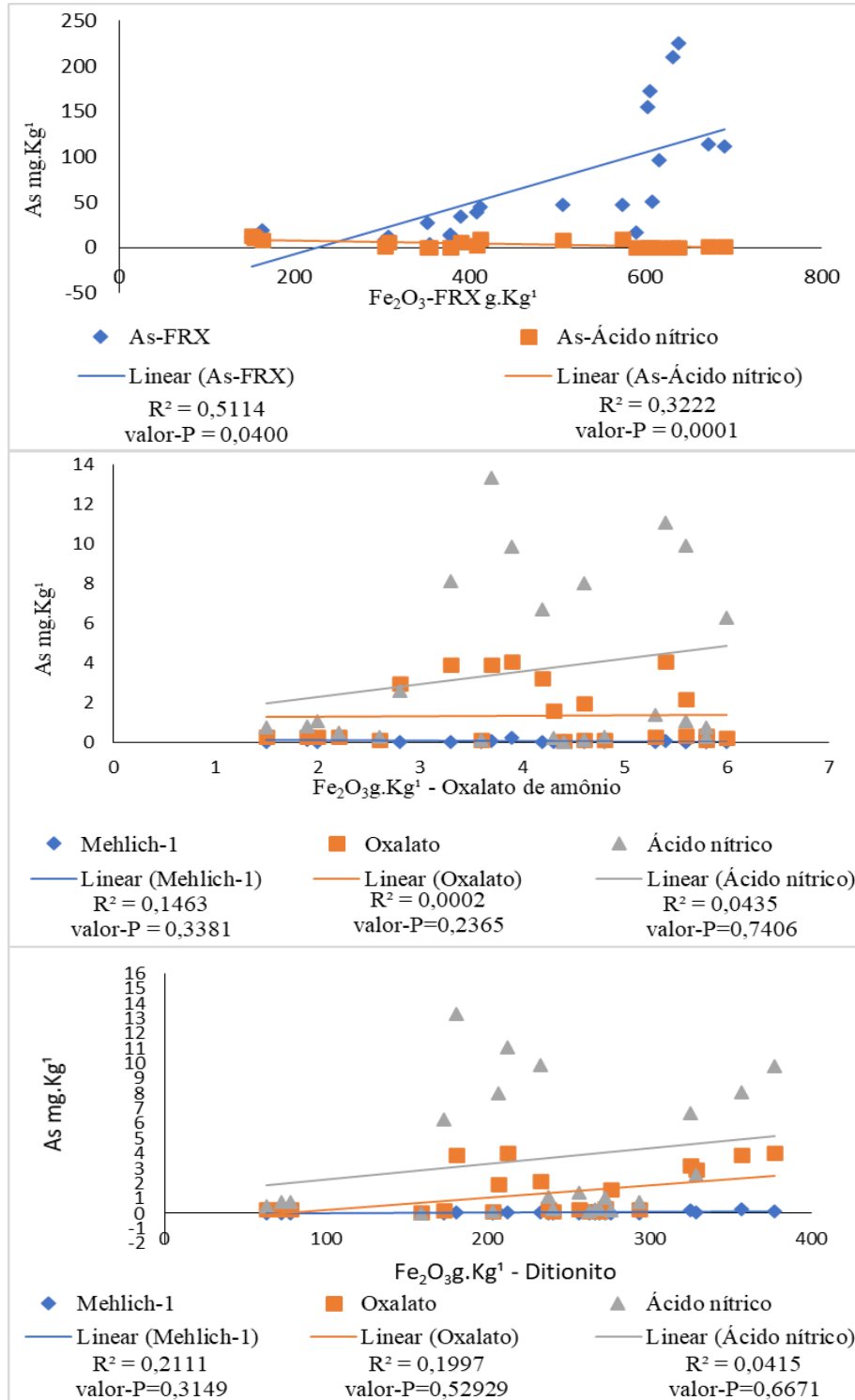


Figura 3 :Concentrações total e semi-total de As em função do Fe_2O_3 total-FRX e extraído por oxalato de amônio e ditionito. Valor-P < 0,05 significativos.

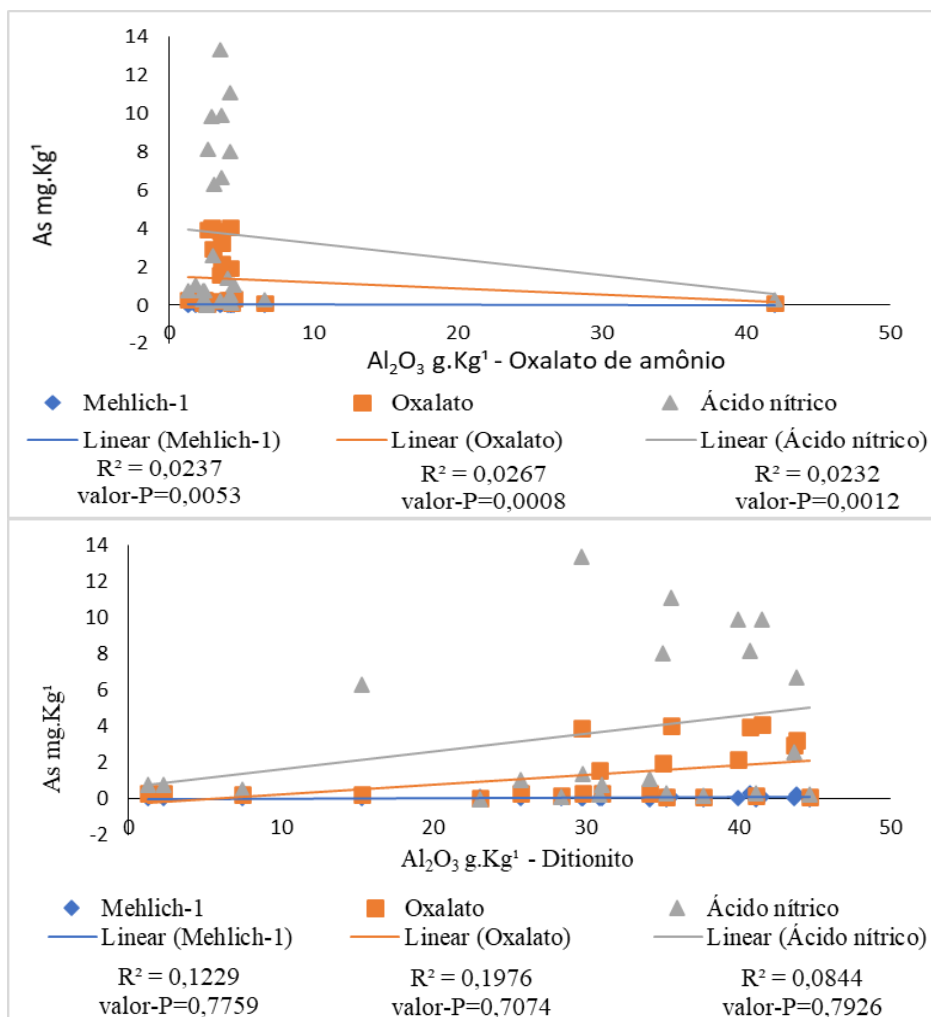


Figura 4: Concentrações semi-totais de As em função do Al₂O₃ extraído por oxalato de amônio e Ditionito. Valor-P < 0,05 significativos.

Figura 4 mostra que o Al₂O₃ extraído por oxalato foi muito pouco correlacionado com o As ($r^2 = 0.02$) nos três extratores. O Al₂O₃ extraído por ditionito também teve baixa correlação com o As ($r^2 \sim 0.2$), o que pode se dever aos baixos teores de Al nesses solos (Vilela et al., 2019), uma vez que o Al ocorre em baixa quantidade em rochas ultramáficas.

Vilela et al. (2019, 2020) observaram que o Fe₂O₃ total e Fe₂O₃ extraível com ditionito, respectivamente, também foram os fatores mais relevantes que afetam a retenção de solo de elementos traços como Ni, Cr e outros elementos-traço.

A interpretação mais plausível dessas correlações, junto com os dados de disponibilidade de As (Tabelas 6, Fig.3 e 4) são que: a) nos solos deste estudo, as maiores concentrações totais de As estão presentes em solos ricos em Fe total, mas principalmente em óxidos de Fe primários (cromita, magnetita, hematita); b) a associação a essas fases minerais cristalinas mais resistentes resulta na maioria dos As ocorrendo nas formas residuais, em seis dos oito solos; c) óxidos de Fe secundários (maghemita, hematita, goethita) estão associados com as fases muito menos abundantes de As, i.e. a semi-total e amorfa extraíveis por ácido

nítrico e oxalato, embora os valores mais baixos de r^2 sugiram que este controle é muito menos evidente do que aqueles de As total em fases residuais; e d) A camada de óxidos de Fe formada ao redor de minerais promoveu uma proteção física, impedindo o contato direto do extrator com o As, impedindo sua liberação. Portanto, os dados deste estudo sugerem que alguns desses solos contêm alto teor total de As devido à sua presença em óxidos de Fe primários resistentes ao intemperismo e, além disso, as formas de As disponíveis ocorrem em concentrações muito baixas.

A amostragem abrangente deste estudo, no qual a composição química e mineralógica dos solos variou muito, entre solos pouco desenvolvidos ricos em Mg e talco a Latossolos altamente intemperizados ricos em óxidos de Fe, permitiu detectar uma tendência de maiores concentrações de As total em solos com maior Fe_2O_3 total, principalmente como óxidos de Fe primários resistentes ao intemperismo, aceitando a segunda hipótese como verdadeira.

4.CONCLUSÃO

O As encontra-se nestes solos em uma forma muito estável, de baixa disponibilidade do elemento no solo e provavelmente ao ambiente em geral, amenizando o risco potencial em condições naturais de contaminação, mesmo ocorrendo em altas concentrações totais em alguns solos.

Assim, concluímos que a poluição natural por As nas florestas e savanas estudadas não é motivo de preocupação. Contudo, considerando a dinâmica do As no solo e que maiores concentrações estão adsorvidas em óxidos de Fe primários e secundários, isso implica necessariamente que sob condições anóxicas sazonais ou permanentes em áreas baixas ou em águas subterrâneas apresentam o potencial de solubilizar parte deste As à medida que os óxidos de Fe são reduzidos. Se tal processo ocorrer, existe um risco potencial de poluição por As em águas subterrâneas e superficiais emitidas por este afloramento ultramáfico, o que pode requerer mais estudos.

5.REFERÊNCIAS

ABERNATHY, C. ; CHAKRABORTI, D. ; EDMONDS, JS; GIBB, H.; HOET, P.; HOPENHAYN-RICH, C.; HOWE, PD; JÄRUP, L. ; MEHARG, AA ; MOORE, MR; NG, JC; NISHIKAWA, A. ; PYY, L.; SIM, M.; STAUBER, J.; VAHTER, M.; IMRAY, P.; TOMASKA, L.; HUGHES, D.; AITIO, A. ; BECKING, G.; BUCKETT, K.; CALLAN, P.; HUGHES, MF; KENYON, EM; LEWIS, DR; YOUNES, M. Environmental health criteria for arsenic and arsenic compounds. In: **Environmental Health Criteria**. n. 224, p. i-xxviii+ 1-521, 2001.

ANDERSON, ROBERT K.; THOMPSON, MICHAEL; CULBARD, ELISABETH. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation. Part I. Reaction media. **Analyst**, v. 111, n. 10, p. 1143-1152, 1986.

ANTONIADIS V., SHAHEEN S.M., LEVIZOUA E., SHAHID M., NIAZI N.K., VITHANAGE M., OK Y. S., BOLAN N., RINKLEBE J. A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: are they protective concerning health risk assessment? - a review. **Environment international**, v. 127, p. 819-847, 2019.

BAUER, M., BLODAU, C., 2009. Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 529–542, 2009.

BIDONE, E. et al. Hydrogeochemistry of arsenic pollution in watersheds influenced by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 9, p. 8546–8555, 2016.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., & CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **REM: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 1, p. 45-51, 2004.

BORBA, RICARDO PEROBELLI B. R., RAWLINS, B., & MATSCHULLAT, J. Ö. R. G. . Arsenic in water and sediment in the iron quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 3, p. 554-557, 2000.

BURGUERA, M., BURGUERA, J. L., BRUNETTO, M. R., DE LA GUARDIA, M., & SALVADOR, A. Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic (III)

and arsenic (V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection. **Analytica Chimica Acta**, v. 261, n. 1-2, p. 105-113, 1992.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L. Flow injection–electrothermal atomic absorption spectrometry for arsenic speciation using the Fleitmann reaction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, n. 2, p. 229-233, 1993.

CALDERON, W.R. Chappell. (eds.) **Arsenic Exposure and health effects**. New York: Chapman & Hall, cap. 1, p.1-16, 1997.

CHAI L., YUE M., YANG J., WANG Q., LI Q., LIU, H. Formação de tooeleite e o papel da remoção direta de As (III) de águas residuais com alto teor de arsênico **Journal of hazardous materials**, v. 320, p. 620 – 627, 2016.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKABRORTI, D.; Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of the affected people. **Analyst**, v. 120, n. 3, p. 917-924, 1995.

CHEN X., ZENG X.-C., WANG J., DENG Y., MA T., GUOJI E. Microbial communities involved in arsenic mobilization and release from the deep sediments into groundwater in Jiangnan plain, Central China. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 989-999, 2017.

HUNG-YICHIOU., YU-MEIHSHUEH., LING-LINGHSIEH., LING-IHSU., YI-HSIANGHSU., FANG-IHSIEH., MIN-LIWEI., HSIANG-CHIHCHEN., HUI-TINGYANG., LAN-CHINLEU., CHUANCHEN-WU., CHIEN-JENCHEN. Arsenic methylation capacity, body retention, and null genotypes of glutathione S-transferase M1 and T1 among current arsenic-exposed residents in Taiwan. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 386, n. 3, p. 197-207, 1997.

CODEMIG–COMPANHIA, DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO DE. **Levantamento Aerogeofísico de Minas Gerais, Área 7, Patos de Minas-Araxá-Divinópolis**. Belo Horizonte: Convênio CODEMIG/CPRM–SGB, v. 2006, n. 11, 2005. Disponível em:CODEMIG, 2005 <http://www.codemig.com.br/atuacao/mineracao/mapeamento-geologico/2013- mapa geologico-de-minas-gerais/>. (accessed Jun 11, 2020).

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM (Minas Gerais). Resolução nº 166, de 29 de junho de 2011. Diário do Executivo de Minas Gerais, Belo Horizonte, 27 de julho de 2011. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>. Data de acesso: 30 de janeiro de 2022.

CUI, J., JING, C. A review of arsenic interfacial geochemistry in groundwater and the role of organic matter. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 183, p. 109550, 2019.

DEMESMAY, C.; OLLE, M.; PORTHAULT, M. Arsenic speciation by coupling high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 348, n. 3, p. 205-210, 1994.

DONAGEMMA, G. K. et al. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA. In: TEIXEIRA, P. C. et al. (Eds.). **Manual de Métodos de Análise de solo**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017. p. 95–116, 2017.

DRAHOTA, P. FILIPPI M. Secondary arsenic minerals in the environment: a review. **Environment international**, v. 35, n. 8, p. 1243-1255, 2009.

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. In: **Agromining: Farming for Metals**. Springer, Cham. p.215-238, 2018.

FEI J.C., MIN X.B., WANG Z.X., PANG Z., LIANG Y.J., KE Y. Health and ecological risk assessment of heavy metals pollution in an antimony mining region: a case study from South China. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 24, n. 35, p. 27573-27586, 2017.

FINKELMAN RB, PALMER CA, KOLKER A, MROCZKOWSKI SJ. Quantifying the modes of occurrence of elements in coal. In: Li BQ, Liu ZY, editors. Prospects for coal science in the 21st century. **Proceedings of the Tenth International Conference on Coal Science**. In Xianyang: Shanxi Science and Technology Press. p. 21–24, 1999.

FLORA, S. J. Arsenic: chemistry, occurrence, and exposure. In: **Handbook of Arsenic Toxicology**. Academic Press., p. 1-49, 2015.

FRISBIE, S. H., ORTEGA, R., MAYNARD, D. M., & SARKAR, B. The concentrations of arsenic and other toxic elements in Bangladesh's drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 11, p. 1147-1153, 2002.

FROHNE, T., RINKLEBE, J., DIAZ-BONE, R., DU LAING, G., Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil. Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. **Geoderma** v. 160, n. 3-4, p. 414-424, 2011.

GUHA MAZUMDER D, PURKAYASTHA I, GHOSE A, MISTRY G, SAHA C, NANDY AK. Hypertension in chronic arsenic exposure: a case control study in West Bengal. **Journal of Environmental Science and Health** v. 47, n. 11, p. 1514-1520, 2012.

GUIMARÃES, A.F., QUERIDO, L.C.A., COELHO, P.A., SANTOS, P.F., SANTOS, R.M. Unveiling neotropical serpentine flora: a list of Brazilian tree species in an iron saturated environment in Bom Sucesso, Minas Gerais. *Acta Scientiarum. Acta Scientiarum. Biological Sciences.* v. 41, p. e44594-e44594, 2019.

GUO, H., WEN, D., LIU, Z., JIA, Y., GUO, Q. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China: distribution, characteristics and geochemical processes. **Applied Geochemistry.** v. 41, p. 196-217, 2014.

HASHIMOTO, Y., KANKE, Y. Redox changes in speciation and solubility of arsenic in paddy soils as affected by sulfur concentrations. **Environmental Pollution.** v. 238, p. 617-623, 2018.

HEALY SM, WILDFANG E, ZAKHARYAN RA, APOSHIAN HV. Diversity of inorganic arsenic biotransformation. **Biological Trace Element Research,** v. 68, n. 3, p. 249-266, 1999.

HOWARD, A. G.; HUNT, L. E. Coupled photooxidation-hydride AAS detector for the HPLC of arsenic compounds. **Analytical Chemistry,** v. 65, n. 21, p. 2995-2998, 1993.

HUSSAIN M., BIBI I., SHAHID M., SHAHEEN S., SHAKOOR M., BASHIR S. Biogeochemical cycling, speciation and transformation pathways of arsenic in aquatic environments with the emphasis on algae. **Comprehensive Analytical Chemistry,** v.85, p. 15-51, 2019.

IPCS. IPCS Environmental Health Criteria. 224: Arsenic and Arsenic Compounds; WHO: Geneva, Switzerland, 2001; 1–521.

JACKS, G.; BHATTACHARYA, P. Arsenic contamination in the environment due to the use of CCA-wood preservatives. **Arsenic in Wood Preservatives. Part,** v. 1, n. 7, p. 75, 1998.

KHOURY ASFORA, VIVIANE; JAMIL KHOURY, HELEN. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

KIM, H.-B., KIM, S.-H., JEON, E.-K., KIM, D.-H., TSANG, D., ALESSI, D., et al., 2018. Effect of dissolved organic carbon from sludge, Rice straw and spent coffee ground biochar on the mobility of arsenic in soil. **Science of the Total Environment**. v. 636, p. 1241-1248, 2018.

KUMARATHILAKA P., SENEWEERA S., MEHARG A., BUNDSCHUH J. Arsenic speciation dynamics in paddy rice soil-water environment. Sources, physico-chemical, and biological factors - a review. **Water Research**, v. 140, p. 403-414, 2018.

KUMMER, L., MELO, V. D. F., BARROS, Y. J., & AZEVEDO, J. C. R. D. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 2005-2018, 2011.

LADEIRA A.C.Q., CIMINELLI V.S.T., NEPOMUCENO A.L. Seleção de solos para imobilização de arsênio. **REM: Revista da Escola de Minas**, v. 55, p. 215-221, 2002.

MANDAL, BADAL KUMAR; SUZUKI, KAZUO T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 201-235, 2002.

MELAMED R, NEUMANN R, CARAGEORGOS T. (1996) **Estudo de caracterização mineralógica, estabilidade e retenção de arsênio em rejeitos industriais no Rio Paracatu Mineração**. Relatório de Projeto RT-29/96, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM / MCTI, 1996.

MONIES B. Arsenic poisoning in cattle. **In Practice**, v. 21, n. 10, pág. 602-607, 1999.

MOZGOVA NN, BORODAEV YS, GABLINA IF, CHERKASHEV GA, STEPANOVA TV. Mineral assemblages as indicators of the maturity of oceanic hydrothermal sulfide mounds. **Lithology and Mineral Resources**; v. 40, n. 4, p. 293-319, 2005.

MUKHERJEE AB, BHATTACHARYA P. Arsenic in groundwater in the Bengal Delta Plain: slow poisoning in Bangladesh. **Environmental Reviews**; v. 9, n. 3, p. 189-220, 2001.

National Research Council. **Arsenic in drinking water**. Washington, DC. National Academic Press. 310p, 1999.

NEMATİ B, GREGUS Z. Reduction of arsenate to arsenite in hepatic cytosol. **Toxicological Sciences**, v. 70, n. 1, p. 4-12, 2002.

NIAZI N.K., BIBI I., SHAHID M, OK Y.S., BURTON E.D., WANG H., S.M. SHAHEEN, RINKLEBE J., LÜTTGE A. Arsenic removal by perilla leaf biochar in aqueous solutions and groundwater: an integrated spectroscopic and microscopic examination. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 31-41, 2018.

NOGUEIROL, ROBERTA CORRÊA. **Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), p.123, 2008.

PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G., & BUENO, M. I. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, p. 579-582, 2005.

PLANER-FRIEDRICH B., KÜHNLENZ T. HALDER D., LOHMAYER R., WILSON N., RAFFERTY C. Thioarsenate toxicity and tolerance in the model system *Arabidopsis thaliana*. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 12, p. 7187-7196, 2017.

PLANT JA, KINNIBURGH DG, SMEDLEY PL, FORDYCE FM, KLINCK BA. Arsenic and selenium. In: Heinrich DH, Karl KT, editors. **Treatise on geochemistry**. Oxford: Pergamon, p. 17–66. 2004.

QUEMENEUR, J.J.G., NOCE, C.M. Geochemistry and Petrology of Felsic and Mafic Suites Related to the Paleoproterozoic Transamazonian Orogeny in Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 1, p. 87-90, 2000.

RAJPERT, L., SCHÄFFER, A., LENZ, M., 2018. Redox-stat bioreactors for elucidating mobilisation mechanisms of trace elements: an example of As-contaminated mining soils. Appl. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 17, p. 7635-7641, 2018.

REHMAN M.U., KHAN R., KHAN A., QAMAR W., ARAFAH A., AHMAD A. Effects of pH, competing ions and aging on arsenic(V) sorption and isotopic exchange in contaminated soils. **Applied Geochemistry**, v. 105, p. 114-124, 2019.

RENER, C. N. S., FAÉ, J., FERRAZ . I. F., OLIVEIRA JUNIOR., R. C. DE, SANTA'NNA, S. A. C. DE, MIRANDA, P. R. B. DE, & PAVÃO, J. M. S. J. Caracterização do elemento

químico arsênio e a biorremediação de solos contaminados. **Diversitas Journal**, v. 7, n. 2, 2022.

RINKLEBE, J., SHAHEEN, S., YU, K., 2016b. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia. **Geoderma**, v. 270, p. 21-32, 2016.

RUBERTI, E., SZABÓ G. A. J., MACHADO, R. **Metamorfismo: processo e produtos**. In: Teixeira, W., Fairchild, T. R., Toledo, M. C. M., Taioli, F. (Eds). *Decifrando a Terra*. 2ed. São Paulo: IBEP. 98, pp 400-417. 2009.

SENIOR CL, BOOL LE, MORENCY JR. Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal. **Fuel Processing Technology**, v. 63, n. 2-3, p. 109-124, 2000.

SHAHID, M.M., NIAZI, N.K., DUMAT, C., NAIDU, R., KHALID, S., RAHMAN, M.M., BIBI, I., 2018. A meta-analysis of the distribution, sources and health risks of arsenic-contaminated groundwater in Pakistan. **Environmental Pollution**. V. 242, p. 307-319, 2018.

SILVA JÚNIOR, JESSÉ MARQUES. Caracterização do elemento químico arsênio e a biorremediação de solos contaminados. **Diversitas Journal**, v. 7, n. 2, 2022.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração Seqüencial e Especificação Iônica de Zinco, Cobre E Cádmio em Latossolos Tratados com Biossólido**. Dissertação (Doutorado). Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, p. 181, 2002.

SMEDLEY P., KINNIBURGH D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 517-568, 2002.

SOIL SURVEY STAFF, **Keys to Soil Taxonomy**, eleventh ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC. 2010.

SPROAL R, TUROCZY NJ, STAGNITTI F. Chemical and physical speciation of arsenic in a small pond receiving gold mine waste effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 53, n. 3, p. 370-375, 2002.

STAHL, M., HARVEY, C., VAN GEEN, A., SUN, J., THI KIM TRANG, P., MAI LAN, V., et al., 2016. River bank geomorphology controls groundwater arsenic concentrations in

aquifers adjacent to the Red River, Hanoi Vietnam. **Water Resources Research**, v. 52, n. 8, p. 6321-6334, 2016.

STOLLENWERK KG. **Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption**. In: Alan H, Stollenwerk WKG (eds) Arsenic in ground water—geochemistry and occurrence ed. Kluwer Academic Publishers, 2003, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, p. 67–100, 2003.

STOPELLI, E. DUYEN, V., MAI, T., TRANG P., VIET, P., LIGHTFOOT, A., *et al.* Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red River delta, Vietnam: Interplay of mobilisation and retardation processes. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137143, 2020.

SYVERSON, D.D., TUTOLO, B.M., BORROK, D.M., SEYFRIED JR., W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: an experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. **Chemical Geology**, v. 475, p. 122-134, 2017.

TEIXEIRA, P. C.; CAMPOS, D. V. B. DE; SALDANHA, M. F. C. pH do solo. In: **Manual de Métodos de Análise de solo**. 3. ed. Brasília: EMBRAPA, 2017. p. 199–202.

THORNTON, I., FARAGO, M. The geochemistry of arsenic. In: C.O. Abernathy; R.L. THORNTON, I., FARAGO, ME, KEEGAN, T., NIEUWENHUIJSEN, MJ, COLVILE, RN, PESCH, B., ... & EXPASCAN Study Group. Environmental impacts, exposure assessment and health effects related to arsenic emissions from a coal-fired power plant in Central Slovakia. In: **Exposição ao Arsênico e Efeitos à Saúde V**. 2002, San Diego – Califórnia (pp. 39-49). Elsevier Science BV, 2003.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K.; **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice**, CRC Press Inc.: Boca Raton, v. 1, 1985.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a** - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: 1 abr. 2020.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring**; Proposed Rule. Federal Register, v. 65, n. 121, June 22, 2000, p.38888-38983.

VIDAL-TORRADO, P., MACIAS, F., CALVO, R., CARVALHO, S. G. D., & SILVA, A. C. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 3, p. 523–541, 2006.

VILELA, E. F.; INDA, A. V.; ZINN, Y. L. Soil genesis, mineralogy and chemical composition in a steatite outcrop under tropical humid climate in Brazil. **Catena**, v. 183, p. 104234, 2019.

VILELA, E. F., GUILHERME, L. R. G., SILVA, C. A., & ZINN, Y. L. Trace elements in soils developed from metamorphic ultrabasic rocks in Minas Gerais, Brazil. **Geoderma Regional**, v. 21, p. e00279, 2020.

WANG J., KERL C., HU P., MARTIN M., MU T., BRÜGGENWIRTH, L. Thiolated arsenic species observed in rice paddy pore waters. **Nature Geoscience**, v. 13, n. 4, p. 282-287, 2020.

WILLIAMS M, FORDYCE F, PAIJITPRAPAPON A, CHAROENCHAISRI P. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. **Environmental Geology**, v. 27, n. 1, p. 16-33, 1996.

WU, X., BOWERS, B., KIM, D., LEE, B., JUN, Y.-S., 2019. Dissolved Organic Matter Affects Arsenic Mobility and Iron(III) (hydr)oxide Formation: Implications for Managed Aquifer Recharge. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 24, p. 14357-14367, 2019.

XU, H., MIN, X., WANG, Y., KE, Y., YAO, L., LIU, D., & CHAI, L. Stabilization of arsenic sulfide sludge by hydrothermal treatment. **Hydrometallurgy**, v. 191, p. 105229, 2020.

YAMAGUCHI, N., OHKURA, T., HIKONO, A., YAMAGUCHI, H., HASHIMOTO, Y., MAKINO, T., 2017. Effects of Iron Amendments on the Speciation of Arsenic in the Rice Rhizosphere after Drainage. **Soils** v. 1, n. 1, p. 6, 2017.

ZHAI W., WONG M.T., LUO F., HASHMI M.Z., LIU X., EDWARDS E.A., TANG X., XU J. Arsenic Methylation and its Relationship to Abundance and Diversity of arsM Genes in Composting Manure. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

ZINN, Y. L., DE FARIA, J. A., DE ARAUJO, M. A., & SKORUPA, A. L. A. Soil parent material is the main control on heavy metal concentrations in tropical highlands of Brazil. **Catena**, v. 185, p. 104319, 2020.