DISSERTAÇÃO

ARSÊNIO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO: MÉTODO ANALÍTICO, CONCENTRAÇÃO DE BASE E SORÇÃO

MARIANA CANTONI

Campinas, SP
2010

INSTITUTO AGRONÔMICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL

ARSÊNIO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO: MÉTODO ANALÍTICO, CONCENTRAÇÃO DE BASE E SORÇÃO

MARIANA CANTONI

Orientadora: Cleide Aparecida de Abreu

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** e Agricultura Tropical e Subtropical, Área de Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais.

CAMPINAS, SP
MAIO DE 2010

Ficha elaborada pela bibliotecária do Núcleo de Informação e Documentação
do Instituto Agronômico

C232a Cantoni, Mariana
Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção / Mariana Cantoni. Campinas, 2010. 77 fls

Orientadora: Cleide Aparecida de Abreu
Dissertação (Mestrado em Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais.) – Instituto Agronômico

1. Geração de hidretos 2. Qualidade do solo - valor de referência
3. Adsorção de arsenato I. Abreu, Cleide Aparecida de II. Título

CDD 631.45

SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA
DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO AGRONÔMICO
Pós-Graduação
Av. Barão de Itapura 1481 Caixa Postal 28
13001-970 Campinas, SP - Brasil
(019) 3231-5422 ramal 194
pgiac@iac.sp.gov.br

IAC
INSTITUTO AGRONÔMICO

Curso de Pós-Graduação

Agricultura Tropical e Subtropical

Certificado de Aprovação

Título: **Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção**

Aluna: **Mariana Cantoni**

Área de Concentração: **Gestão de Recursos Agroambientais**

Processo SAA nº: **12152/08**

Orientadora: **Dra. Cleide Aparecida de Abreu**

Aprovado pela Banca Examinadora:

Dra. Cleide Aparecida de Abreu - IAC

Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior - CENA/USP

Dr. Ricardo Marques Coelho - IAC

Campinas, 26 de abril de 2010

Visto:

Adriana Parada Dias da Silveira
Coordenadora
Pós-Graduação Instituto Agronômico

SUMÁRIO

RESUMO VI
ABSTRACT VII
1 INTRODUÇÃO 1
2 REVISÃO DE LITERATURA 2
2.1 Breve Histórico 2
2.2 Comportamento Geoquímico do As 5
2.3 Concentração de base de As em Solos 10
2.4 Determinação Analítica de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES 15
2.5 Sorção de Arsenato ao Solo 18
2.5.1 Curvas de sorção 22
3 MATERIAL E MÉTODOS 23
3.1 Experimento 1 – Método Analítico de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES 23
3.1.1 Avaliação do desempenho dos diferentes métodos de determinação de As 25
3.1.2 Gerenciamento de resíduos 27
3.2 Experimento 2 – Concentração de Base de As em Amostras de Solos do Estado de São Paulo 27
3.3 Experimento 3 – Influência da adubação Fosfatada na Sorção de Arsenato 34
3.3.1 Caracterização e preparo das amostras de solo 34
3.3.2 Método de quantificação da sorção de arsenato 35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
4.1 Método Analítico de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES 37
4.2 Concentração de Base de As em Amostras de Solo do Estado de São Paulo 41
4.3 Influência da Adubação Fosfatada na Sorção de Arsenato 59
4.3.1 Sorção de arsenato em amostras de solo sem adubação fosfatada 59
4.3.2 Sorção de arsenato em amostras de solos adubados com fosfato 63
4.4 Considerações Finais 66
5 CONCLUSÕES 67
6 REFERÊNCIAS 69

AGRADECIMENTOS

- À orientadora e amiga, Dra. Cleide Aparecida Abreu, pela orientação, amizade, confiança e compreensão durante todo o curso;
- A comissão do curso de pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical do Instituto Agronômico, pela oportunidade oferecida e a FAPESP pela bolsa de estudo concedida;
- À Dra. Mônica Ferreira de Abreu e a Dra Aline Coscione, pela amizade e auxílio nas determinações analíticas;
- Ao Dr. Ricardo Marques Coelho, pela ajuda na seleção dos solos e pelas sugestões da pré-banca;
- Aos técnicos do Laboratório de Fertilidade e Qualidade do solo, Sr. Luis, Tânia, Renata Cristina, Luciana Taminato e Rafinha, pela amizade e ajuda fundamental na realização das análises;
- Aos estagiários Romero, Mônica e Jussimaura, pela colaboração e auxílio na execução dos experimentos;
- A todos os funcionários e pesquisadores do Centro de Solos, em especial a Dona Léo, por toda a amizade e carinho que tem comigo;
- Aos meus pais Ivanir e Geraldo *(in memorian)*, a minha irmã Ana Paula, pelo incentivo, amor e principalmente por terem agüentado o meu mau humor;
- À turminha da matinê, pelos maravilhosos encontros cheios de risos, insultos e hematomas;
- A todos os amigos e familiares de Jundiaí principalmente as Pantaneiras integrantes da ONG;
- Aos companheiros de pós-graduação e vizinhos do flat Zona Rural, pela amizade e pelos bons momentos que passamos juntos;
Enfim, a Deus e a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho e que moram em meu Coração, o meu muito obrigada!

Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção

RESUMO

O Arsênio (As) é muito conhecido pelo seu alto potencial de toxicidade às plantas, animais e ao homem, contudo são escassos os trabalhos que avaliem o seu comportamento em solos. Sendo assim, para avaliar os diferentes métodos de determinação de As, fez-se a abertura das amostras usando o HNO_3 pelo método EPA 3051. No extrato das amostras o teor de As foi determinado por ICP-OES diretamente, por geração de hidretos (HG-ICP-OES) ou com pré redução antes da leitura em HG-ICP-OES. Um segundo experimento foi conduzido objetivando avaliar o valor de referência e a concentração de base de As em 62 amostras representativas do Estado de São Paulo. Neste experimento, o As foi extraído com HNO_3 e determinado por HG-ICP-OES com pré redução. No terceiro experimento avaliou-se o efeito da adubação fosfatada na sorção de arsênio utilizando amostras superficiais de LVA ácrico, LV e PVA, os quais, receberam quatro doses de $CaHPO_4$ (0, 50, 100 e 200 mg kg^{-1} de P) e seis doses de $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5 mmol L^{-1} de As). Os resultados mostraram que usando o HG-ICP-OES com pré redução, o teor médio de As obtido foi próximo ao valor de referência da amostra certificada e que a intensidade do sinal de leitura foi maior comparado com HG-ICP-OES sem pré redução. Quanto a concentração de base de As, observou-se que esta variou de 0,81 a 669 mg kg^{-1}. Além disso, verificou-se que as correlações entre a concentração de base de As e os atributos nos solos variaram com o grau de intemperismo dos mesmos. A adubação fosfatada não interferiu na capacidade máxima de sorção ($CMAD_{As}$) obtida pela isoterma de Langmuir e o LVA ácrico foi aquele que apresentou a maior $CMAD_{As}$ (1.584 mg kg^{-1}). Concluiu-se que a determinação de As, usando pré redução e HG-ICP-OES, é mais adequada para amostras com baixo teor de As; a adubação fosfatada não interfere na sorção de arsenato; o valor de referência de qualidade de As para os solos do Estado de São Paulo é de 1,74 mg kg^{-1}.

Palavras Chave: valor de referência de qualidade do solo, geração de hidretos, adsorção de arsenato e adubação fosfatada.

Arsenic in soils of São Paulo State: analytical determination, background concentration and sorption

ABSTRACT

Arsenic (As) is well known for its high toxicity potential to plants, animals and humans. Few studies had been carried out to evaluate its behavior in soils. Therefore, the extraction of the samples using HNO_3 by EPA method 3051 was conducted to evaluate different methods of determination of As. The extract of samples was determined by ICP-OES directly, by hydride generation (HG-ICP-OES) or with pre-reduction before reading in HG-ICP-OES. A second experiment was conducted to evaluate the reference value and the background concentration of As in 62 samples representing the State of São Paulo. In this experiment, As was extracted with HNO_3 and determined by HG-ICP-OES with pre-reduction. The third experiment evaluated the effect of phosphate on the sorption of arsenic using samples of superficial horizons of Typic Acrudox, Rhodic Hapludox and Typic Kandiudult, soils which received four doses of $CaHPO_4$ (0, 50, 100 and 200 mg kg^{-1} P) and six doses of $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 1.5 mmol L^{-1} As). The results showed that using the HG-ICP-OES pre-reduction, the average content of As obtained was close to the reference value of the standard reference material and the intensity of the reading signal was higher if compared to that with HGICP-OES without pre-reduction. As background concentration ranged from 0.81 to 669 mg kg^{-1}. Moreover, it was found that the correlation coefficients between As background concentration and soil attributes varied with degree of soil weathering. Phosphorus fertilization did not affect the maximum sorption capacity obtained with the Langmuir isotherm and the Typic Acrudox soil presented the greatest maximum sorption capacity (1,584 mg kg^{-1}). It was concluded that the determination of As using pre-reduction and HG-ICP OES is more suitable for samples with low levels of As; the phosphorus does not interfere with sorption of arsenate; and the value of reference of quality for soils of the State of Sao Paulo is 1.74 mg kg^{-1}.

Keywords: reference of quality of soil, hydride generation, adsorption of arsenate and phosphate fertilizer.

1 INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é muito conhecido pelo seu alto potencial de toxicidade às plantas, animais e ao homem. O número de pessoas que vivem em áreas onde a água e o solo estão contaminados por As é grande, ultrapassando 36 milhões em todo o mundo. Por isso, desde 1997, o As é o primeiro elemento químico na lista de prioridades de substâncias tóxicas da Agência Americana de Substâncias Tóxicas e Registros de Doença (ATSDR, 2007). Em geral, o As está presente naturalmente nos solos em baixas concentrações, porém existem inúmeras fontes de As que podem causar a contaminação do solo. As principais fontes de contaminação são a queima de combustíveis fósseis, fertilizantes orgânicos e inorgânicos e pesticidas.

Devido ao grande potencial de toxicidade humana, existem limites permissíveis de As em solos, lodo de esgoto quando utilizado para fins agrícolas, bem como para os fertilizantes inorgânicos. Isto se deve ao fato que a ingestão de pequenas quantidades de As pode ser fatal ao homem. Portanto, a quantificação de As deve ser exata e precisa, principalmente em baixas concentrações.

Outro ponto importante é o conhecimento da concentração de base de As em solos sem ação antrópica, que em geral, possuem baixos teores. A concentração de base de As em diferentes tipos de solos permite avaliar quais os atributos do solo que influenciam o teor de As, além de estabelecer um valor de referência de qualidade de As no solo.

A qualidade do solo também é afetada pela disponibilidade do As no solo, sendo o ânion arsenato ($H_2AsO_4^-$) a principal espécie química presente na solução e na fase trocável dos solos. Devido a sua alta toxicidade, sua disponibilidade no sistema solo-água-planta pode significar um grande risco de contaminação ao ambiente. A disponibilidade do ânion arsenato no solo é controlada por sua sorção nos constituintes do solo. Embora, o ânion fosfato ($H_2PO_4^-$) possua um comportamento no solo similar ao arsenato, podendo ter um efeito supressor da sorção do arsenato, pouco se sabe sobre o efeito da adubação fosfatada na sorção deste elemento em solos.

Sendo assim, os objetivos desta pesquisa foram:

a) Avaliar métodos de determinação de As em amostras de solo contendo baixa concentração nesse elemento usando-se espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES) com ou e geração de hidretos.

b) Avaliar a concentração de base de As em amostras de solo representativas do Estado de São Paulo, em duas profundidades, e o grau de correlação com os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

c) Avaliar o atual de valor de referência para As estabelecido pela CETESB

d) Avaliar o efeito da adubação fosfatada na capacidade máxima de adsorção de As ($CMAD_{As}$) em três amostras de solos, bem como, o grau de correlação entre a $CMAD_{As}$ e alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Breve Histórico

Os metais sempre serviram de base para o desenvolvimento de tecnologias. O primeiro metal manipulado pelo homem foi o cobre e para facilitar a moldagem desse metal na fabricação das peças era feito uma mistura de estanho e arsênio. O As foi também muito usado pelos alquimistas na tentativa de transformar metal em ouro. Já o As puro foi obtido por Albertus Magnus em 1250 e somente nos séculos XVIII e XIX começaram a ser fabricados alguns compostos a base de As, principalmente venenos para matar insetos e ratos (COOPER, 2006; WEEKS, 2003; NRIAGU, 2002).

Na idade média, o As ficou conhecido por ter sido muito utilizado em envenenamentos e suicídios (NRIAGU, 2002). Um dos casos mais conhecidos remete ao imperador da França Napoleão Bonaparte que, sob suspeita de envenenamento, teve seus fios de cabelo analisados. O resultado mostrou teores elevados de As, sugerindo um possível envenenamento. O As é inodoro e insípido, o que facilita o envenenamento da vítima sem que ela perceba e, dependendo da dosagem, produz uma evolução dos sintomas de intoxicação que simulam o de uma doença crônica (COOPER, 2006; GONTIJO et al., 2005; WEEKS, 2003). Na Áustria os camponeses descobriram que a mistura de As na ração dos cavalos, era capaz de melhorar o desempenho dos animais nas corridas, deixando-os com aparência mais jovem. Por isso, tornou-se freqüente a adição de As na ração animal para fraudar leilões (GONTIJO et al., 2005).

Do século XIX a meados do século XX, o As teve sua fase áurea no rol dos medicamentos. Os compostos arseniacais eram recomendados no tratamento de algumas doenças como: psoríase, eczema, sífilis, leshimaniose, nervosismo, dentre outras (GONTIJO et al., 2005; NRIAGU, 2002; WAXMAN et al., 2001).

A primeira observação sobre a ação cancerígena de As se deu em 1822, em Paris, seguindo-se de outros estudos sobre seu potencial carcinogênico até ser considerado como uma substância muito nociva ao homem. Entretanto, nos últimos anos ele voltou a ser usado no tratamento de leucemia aguda (GONTIJO et al., 2005; WAXMAN et al., 2001).

As formas de contaminação e as patologias geradas pelo As no ser humano são bem variadas. O As é rapidamente absorvido pelos pulmões e intestino e mais lentamente pela pele. Com muita freqüência há surgimento de câncer de pele, bexiga, fígado, pulmão e nas glândulas da próstata. A intoxicação aguda e crônica por As provoca diversas outras patologias à saúde humana, não cancerígenas: cutâneas (hiperpigmentação e hiperqueratose); gastrointestinais (diarréia e hemorragias); cardiovasculares (arritmias cardíacas, hipotensão e falha congestiva no coração, problemas no sistema circulatório vascular levando à gangrena); hematológicos (anemia); pulmonares (fibrose); neurológicos (dores de cabeça, confusão mental e coma); endocrinológicos (problemas no metabolismo de carboidratos e respiração celular); reprodutivos e de desenvolvimento, como abortos espontâneos e fetos com baixo peso (WHO, 2001, NRIAGU, 2002).

As fontes de contaminação de As podem ser naturais como erupções vulcânicas, volatilização e solubilização através da drenagem ácida ou então antropogênicas como: queima de combustível fóssil, carvão vegetal, resto de fornos de incineração, resíduos de agricultura intensiva, compostos e adubos minerais, resíduos caseiros, produção de vidro, indústria eletrônica, tratamento de metais (cobre, chumbo e bronze), galvanização, fabricação de munição, tintas, preservativos de madeira, herbicida, inseticida, desfoliantes e produtos farmacêuticos (PACYNA, 1987; REIMANN & CARITAT, 1998). A queima de combustíveis fósseis e a incineração de rejeitos representam em torno de 61% do total de emissões atmosféricas e adicionam cerca de 120 mil toneladas de As por ano aos ecossistemas terrestres e aquáticos (NRIAGU, 1989).

Alguns insumos agrícolas também representam uma possível fonte de contaminação de As em solos, com reflexos diretos e indiretos na cadeia alimentar,

destacando-se a aplicação de herbicidas (arsenito) e inseticidas (arsenato). Em geral, a concentração média de As nos insumos é 2 a 4.950 mg kg^{-1} para fertilizantes inorgânicos, 3 a 25 mg kg^{-1} para estercos bovinos, 15 a 35 mg kg^{-1} no caso de esterco de aves, 2 a 26 mg kg^{-1} em lodos de esgoto e na ordem de 2 a 120 mg kg^{-1} para calcários (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; USEPA 1999). Nos EUA, a introdução do As na agricultura e florestas é pelo emprego de pesticidas, herbicidas e produtos silvícolas, e até 1980, o As estava presente como arsenato de chumbo, arsenato de cálcio, arsenato de sódio e compostos orgânicos em 81% destes produtos (ADRIANO, 2001). Na agricultura brasileira, os compostos contendo arsênio inorgânico também foram usados durante anos, porém, hoje estão banidos. Apenas o herbicida organoarsênico, metilarsênico monossódico (MSMA), é registrado e liberado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento para aplicação nas culturas de café, citros, algodão e cana-de-açúcar (MAPA, 2008).

A agência americana U. S. Geological Survey publicou, em 2009, um resumo das importações de commodities minerais, mostrando o quanto os EUA importam e quais os usos dados a estas commodities. Segundo este relatório, em 2008, os maiores exportadores de As na forma de trióxido foram Bélgica, Chile e China (USGS, 2009). O trióxido de As é usado nos EUA principalmente para fabricação do arsenato de cobre cromatado (CCA) (preservativo de madeira) e pesticidas (USGS, 2009).

Muitos desastres envolvendo milhares de pessoas contaminadas com As ocorreram no mundo (BECH et al., 1997; BHATTACHARYA et al., 2006). Dentre os mais expressivos citam-se os de Bangladesh e de Bengal na Índia, onde existem elevadas concentrações naturais de As no solo. Em decorrência da drenagem ácida, o As presente no solo desses locais foi solubilizado e percolado até os lençóis freáticos que abastecem as populações. Até hoje, 36 milhões de pessoas vivem em áreas onde o nível de As na água está acima do permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) que é de 10 $\mu g\ L^{-1}$ (DAS et al., 1995; NICKSON et al., 1998, NRIAGU, 2002). No Vietnam, na região próxima ao rio Delta Vermelho, existem 11 milhões de pessoas que também se encontram suscetíveis à contaminação (BERG et al., 2001). Os níveis de As em alguns poços no Vietnam excedem 3.000 $\mu g\ L^{-1}$. O nível de 10 $\mu g\ L^{-1}$ estipulado pelo OMS, vem sendo usado pela União Européia (BERG et al., 2001) e pelo Brasil desde dezembro de 2000 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Os levantamentos dos teores de As em solos, sedimentos, água e nos seres humanos realizados no Brasil concentram-se, principalmente, onde há a ação antrópica,

destacando-se a atividade de mineração. BORBA et al. (2004) analisaram amostras de água da região do quadrilátero ferrífero em Minas Gerais, que possui 66 minas, as quais estão fechadas atualmente. Nesse estudo, eles observaram correlações positivas entre os altos teores de As nas amostras de água próximas às rochas sulfetadas ricas em carbonatos. No estado do Amapá, Porto de Santana, levantamento feito por SANTOS et al. (2003), em poços de monitoramento de água na área portuária e industrial, indicaram valores de 0,5 a 1.970 $\mu g\ L^{-1}$ As, sendo os responsáveis pelos altos teores, os antigos locais de armazenamento de pilhas de rejeito de mineração. Nas áreas onde há a influência da mineração a concentração de As na urina de pessoas contaminadas pode ser até quatro vezes maior que àquela de pessoas não expostas (MATSCHULLAT et al., 2000; MOREIRA, 1996). Na baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro, MAGALHÃES & PFEIFER (1995) encontraram altas concentrações de As em amostras de sedimentos próximos a uma metalúrgica de Zn, sendo justificado pelo uso do trióxido de As na purificação do Zn. De maneira similar, a fabricação de fertilizantes fosfatados no Rio Grande do Sul, mais precisamente no estuário da Lagoa dos Patos, contribuiu para o aumento da concentração de As no sedimento da lagoa. Essa contaminação foi devida a emissão de As para a atmosfera uma vez que as rochas fosfóricas continham em média 86 $mg\ kg^{-1}$ As (MIRLEAN et al., 2006; MIRLEAN et al., 2003). No caso particular de uma área residencial, vizinha a uma indústria de pesticida, no município de Paulínia (SP), 52% da população analisada apresentaram concentração de As no sangue de 139 $\mu g\ L^{-1}$, superior ao nível de referência, de 4 $\mu g\ L^{-1}$, encontrado em população não exposta ocupacionalmente (GUERREIRO & VASSILIEFF, 2001). Esta dose foi comparável àquela observada em pessoas submetidas a tratamentos com medicamentos a base de As (ATSDR, 2007).

2.2 Comportamento Geoquímico do As

O arsênio é um metalóide ou semi-metal de número atômico 33 e de peso atômico 74,92, fazendo parte do grupo V da tabela periódica. É um elemento químico instável e possui três formas alotrópicas: amarelo, preto e cinza. Em contato com o ar o As é rapidamente oxidado e transformado em As_2O_3, liberando um odor de alho. O As cinza é a forma ordinária estável do elemento, apresentando uma densidade de 5,73 $g\ cm^{-3}$ e ponto de fusão em 817°C e sublimação em 613°C. Os estados de oxidação mais comuns são As(–III), As(0), As(III) e As(V) (ADRIANO, 2001).

O As é um mineral encontrado naturalmente na crosta terrestre. Pode estar na forma nativa ou de minerais sulfetados, a mais comum. Dependendo da proporção entre sulfeto e As pode-se ter o ouropigmento de cor amarela brilhante ou o realgar de cor avermelhada e um pouco transparente. Na Itália, o vulcão Vesúvio expeliu muito ouropigmento e na Hungria e Alemanha foi encontrado realgar (COOPER, 2006; NRIAGU, 2002; ACCUM, 1808).

O comportamento biogeoquímico e a toxicidade de As são funções das espécies prevalentes desse elemento no solo, as quais são determinadas pelas condições químicas e microbiológicas. De acordo com a Figura 1, no solo há um predomínio das formas inorgânicas As(III) e As(V). A ordem de toxicidade é arsenito (AsO_3^{-3}) > arsenato (AsO_4^{-3}) > organoarsênicos (ADRIANO, 2001). Em condições aeróbicas ou oxidantes, o As (V, AsO_4^{-3}) está em maior quantidade na solução do solo; em ambientes anaeróbicos ou redutores o As (V) é reduzido para As (III, AsO_3^{-3}), aumentando a fração de As solúvel na solução do solo, uma vez que o As (III) é 4 a 10 vezes mais solúvel que o As (V), podendo ser reduzido até a forma gasosa (g) AsH_3. Além disso, quando ocorre um aumento no potencial de redução do ambiente, o As que está precipitado (ppt) na forma de escorodita ($FeAsO_4$) ou arsenato de ferro pouco cristalizado pode ser solubilizado, pois o Fe^{3+} se reduz a Fe^{2+} e dissocia-se do As, liberando-o para a solução do solo (DEUEL et al. 1972).

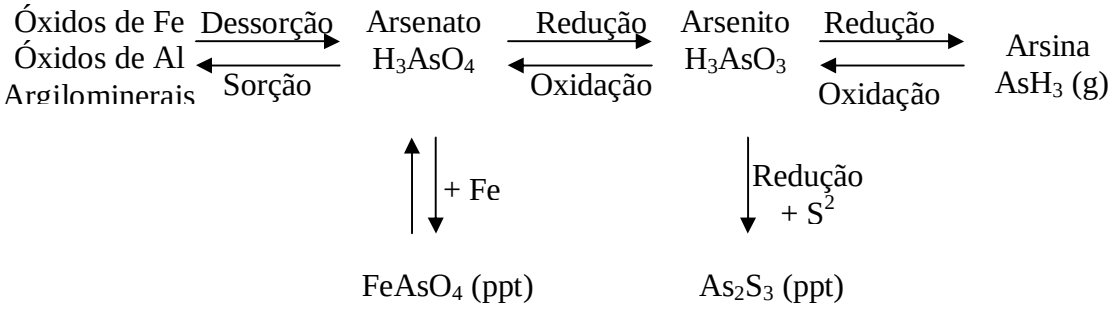


Figura 1 - Ciclo geral do As inorgânico no solo (adaptado Adriano, 2001).

A espécie química presente na solução do solo depende do potencial de oxidação e redução (Eh) e do potencial hidrogeniônico (pH) do meio (SMEDLEY & KININNBURGH, 2002). É importante o conhecimento da espécie química presente para planejar medidas mitigadoras e conhecer o potencial de toxicidade da área em estudo. O As na valência III predomina em pH acima de 8 e potencial de oxirredução

abaixo de zero. O As de valência V é a espécie predominante em solos com pH abaixo de 7 e potencial de oxirredução acima de zero (SMEDLEY & KININNBURGH, 2002).

A abundância de As nas rochas é de 0,7 a 3 mg kg^{-1} (BOYLE E JONASSON, 1973), estando presente em mais de 200 minerais já identificados. Destes, aproximadamente, 60% são constituídos de arsenato, 20% de sulfetos e sulfatos e os 20% restantes incluem arsenitos, óxidos e As elementar (ONISHI, 1969). Os principais minerais de As são arsenopirita (FeAsS) sendo o mais comum, o realgar (AsS) e o ouropigmento (As_2S_3) (WHO, 2001). Esses minerais contendo As estão comumente associados com os outros metais pesados como Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi, Mo, Sn e Cu (ALLOWAY, 1995) e, portanto, são usados como indicadores da presença ou ausência de metais de alto valor econômico, principalmente Ag e Au (BOYLE E JONASSON, 1973).

A pirita (FeS_2) é formada em ambientes redutores e, durante sua formação, o As é incorporado em sua estrutura. Isto explica as altas concentrações de As encontradas em oceanos, lagos e rios que são ambientes anaeróbios. Os minerais sulfetados não são estáveis em condições aeróbicas e uma vez submetidos a tais condições ocorre a formação de ácidos. Este fenômeno é chamado de drenagem ácida e acaba solubilizando o As no ambiente (SMEDLEY & KININNBURGH, 2002).

A concentração de As nas rochas varia de acordo com os minerais de formação. Existem dois processos de introdução e formação de minerais compostos por As nas rochas: o processo endógeno, onde o As pode vir a fazer parte do material de origem através da deposição por fratura e falhas; e o processo exógeno, que acontece durante o intemperismo das rochas, ciclando principalmente arsenato solúvel (BOYLE E JONASSON, 1973).

Os sedimentos podem transformar-se novamente em rocha, as quais são denominadas de rochas sedimentares, por meio da consolidação dos sedimentos. Em geral, os sedimentos são compostos por materiais resistentes ao intemperismo como a sílica, os aluminosilicatos, precipitados (carbonato de cálcio, esqueletos marinhos e plânctons), frações da matéria orgânica de difícil degradação e substâncias evaporadas como o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) (PURVES, 1985; URE AND BERROW, 1982).

A inserção do As no mineral durante o processo de formação das rochas sedimentares pode ocorrer em maior intensidade se a água de formação do processo tiver As ou se a matéria orgânica apresentar teores de As na sua constituição (PURVES,

1985; URE AND BERROW, 1982). A Tabela 1 reúne a concentração de As em diferentes materiais de origem.

Em geral, os teores de As em rochas metamórficas são maiores que nas rochas sedimentares e, ainda, maiores que nas rochas ígneas (Tabela 1). Isso não é uma regra, e sim uma tendência, pois existem outros fatores que contribuem para aumentar ou diminuir o teor de As durante a formação da rocha, como o teor desse elemento na água de formação ou no magma. Por isso, um mesmo material de origem pode ter diferentes concentrações de As.

Segundo BOYLE E JONASSON (1973) a diferença do teor de As entre os vários tipo de rochas ígneas é pequena sendo que esta ocorre, principalmente, por variações do local de amostra e região e método analítico utilizado. Porém, entre os tipos de rochas sedimentares e metamórficas essa diferença é maior. Em geral, rochas ricas em ferro possuem uma ampla variação no teor de As, devido a forte adsorção do As aos óxidos de Fe quando o As está disponível na água de formação da rocha.

A geologia do Estado de São Paulo é heterogênea e o território é extenso. O Estado está localizado na região Sudeste do Brasil, entre os meridianos de 44°05' a 53°10' a oeste de Greenwich e os paralelos de 19°45' a 25°10' de latitude sul, ocupando uma área de 247.564 km^2. O Estado de São Paulo está sobre o embasamento da plataforma sul americana, onde, 25% de sua área estão expostas no escudo costeiro do Atlântico e 75% cobertas pela bacia do Paraná. Este embasamento é denominado de complexo cristalino, composto por rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares. No decorrer do tempo, sobre este embasamento, acumularam-se sedimentos, preenchendo grandes bacias existentes, sendo a mais importante a bacia do Paraná. Além disso, outros fenômenos geológicos ocorreram citando-se, entre eles, os processos tectônicos, tanto no escudo costeiro quanto na bacia, onde sedimentos e rochas vulcânicas basálticas foram adicionados, compondo a cobertura da plataforma (IPT, 1981).

Dentre a complexidade da geologia do território paulista, destacam-se os seguintes materiais de origem em função do tamanho da área que ocupam e pelos solos que dão origem: as rochas cristalinas (ferromagnesianas, granitos e gnaisses, filitos e micaxistos, quartzito e calcário) e as rochas sedimentares (arenitos com cimento calcário, arenito com cimento argiloso, argilito, folhelhos, varvitos e tilitos). Os solos originados destes materiais de origem foram retratados no levantamento pedológico do Estado de São Paulo, feito pela Comissão de Solos do Centro Nacional de Ensino e

Pesquisas Agronômicas, em escala 1:500.000 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1960). Embora, defasado taxonomicamente e impreciso cartograficamente, o levantamento traz informações relevantes sobre a porcentagem que cada ordem de solo representa na área total do Estado de São Paulo. Atualizando a taxonomia para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) e considerando o nível de ordem e/ou subordem, observa-se que, aproximadamente, 57 % são Latossolos, 28% Argissolos, 4,4 % Neossolos Quartzarênicos, 2,2% Gleissolos, 1,91% Cambissolos ou Neossolo Litólico, 1,1% Nitossolos, 0,3% Neossolos Flúvicos, 0,04% Chernossolos e, os solos orgânicos que não possuem expressão em porcentagem, mas, representam 22 km^2 da área total na escala mapeada (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1960).

Tabela 1 – Teor de As em diferentes materiais de origem.

Material de origem	Teor de As ($mg\ kg^{-1}$)	Referência*
Rochas Ígneas		
Média geral	1, 5 (1 – 5,0)	1
Média geral	2,0	2
Ultrabásica	1, 5 (0,03 – 15,8)	3
Basalto	2,3 (0,18 – 113)	3
Granito	1,3 (0,2 – 15)	3
Granito	8,7 (0-10,0)	4
Granito	< 5,0	5
Rochas Sedimentares		
Média geral	7,0	2
Média geral	5,8 (2,7 – 12,6)	4
Arenito	1,0	1
Ardósia	14,0	6
Sedimento	7,0	1
Calcário	7,0	5
Calcário	14,0	5
Xisto marinho	3 – 15,0	3
Xisto não marinho	3 – 12,0	3
Rochas Metamórficas		
Média geral	11,6 (10-20,0)	4
Quartzito	5,5 (2,2 – 7,6)	3
Gnaisse	5,5 (0,7 – 11)	3
Gnaisse	1,1 (0,1 – 18,5)	3
Anfibolito	6,3 (0,4 – 45,0)	3

*1: URE AND BERROW, 1982; 2: PURVES, 1985; 3: SMEDLEY & KININNBURGH , 2002; 4: GARCIA-SANCHES , 2003; 5: ZHANG, 2006.

2.3 Concentração de base de As em Solos

A qualidade do solo é tema de muitos estudos no Brasil e no mundo. Um dos quesitos que servem de base para avaliar a qualidade do solo são os teores de poluentes, entre eles o metalóide As. Para tanto, é necessário conhecer o teor total de As presente em diversos solos naturais estimando a concentração de base de As.

O teor total natural de As em solos sem influência da atividade humana é dito como concentração de base "background concentration". As amostras usadas para a determinação da concentração base são chamadas de amostra base "background samples". As variáveis que podem interferir na concentração de base de As no solo são as biológica, física, química, as práticas operacionais analíticas utilizadas, o tipo de amostras que compõe o conjunto de amostras e a mobilidade do contaminante (BRECKENRIDGE & CROCKETT, 1995).

Na determinação da concentração de base de As em amostras de solo pode-se ou não quantificar o As pertencente à fração silicatada do solo. GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO (2003) utilizaram o ácido fluorídrico (HF) para determinar o As total em amostras de solo de Salamanca, Espanha, quantificando o As ligado à fração silicatada. Contudo, SMITH et al. (2006) e CHEN et al. (2002) optaram pela determinação do As semitotal ou "total", obtido pela extração com HNO_3 ou HNO_3 + HCl. A preferência pela determinação do teor semitotal deve-se ao fato que para fins ambientais, este método é válido, uma vez, que o As ligado na fração silicatada dificilmente será solubilizado e disponibilizado na solução do solo, além de evitar o uso do ácido fluorídrico por este ser de manipulação perigosa em laboratório.

A concentração de base em solos naturais situa-se entre 1 a 20 mg kg^{-1}, embora em solos agrícolas o teor varie de 0,1 a 50 mg kg^{-1} (ALLOWAY, 1995). No perfil do solo, as mais altas concentrações de As estão no horizonte superficial, refletindo as adições provenientes de deposição atmosférica e reciclagem das plantas (ALLOWAY, 1995; BOYLE E JONASSON, 1973). Contudo, em solos próximos a depósitos arseníferos normalmente os horizonte B e C são mais ricos que o horizonte A (BOYLE E JONASSON, 1973). A tabela 2 reúne algumas informações sobre levantamentos feito em diversos países quanto ao teor de As em solo.

No Brasil foram poucos os trabalhos que avaliaram o teor total de As em solos naturais. CURI & FRANZMEIER (1987) obtiveram teores de 6 a 10 mg kg^{-1} em

amostras do horizonte B de Latossolo Roxo, 36 mg kg^{-1} para amostras do horizonte B em Latossolo Ferrífero. MARQUES (2000) detectou até 38 mg kg^{-1} em latossolos sob vegetação de cerrados. CAMPOS et al. (2007) encontraram valores médios de 5,92 mg kg^{-1} em 17 latossolos (0-20 cm) da região dos cerrados. Em solos do Estado de São Paulo, a CETESB (2001) analisou vários perfis de diferentes classes de solos, em duas profundidades, e determinou o valor de 3,5 mg kg^{-1} como de referência. No norte do Estado de Minas Gerais, CAIRES (2007), analisando o teor natural de As no horizonte B de 21 amostras de solo, observou que para os argissolos o teor desse elemento ficou abaixo do limite de detecção; para as amostras dos Latossolos Amarelos os valores estavam entre 38,7 e 184,9 mg kg^{-1}; e em amostras de Latossolos Vermelho Amarelo o teor variou de 7,8 a 37,9 mg kg^{-1}. Estes resultados mostram, claramente, a variabilidade nos teores de As em solos naturais.

Tabela 2- Teor de As em solos com diferentes características e em diversos locais do mundo.

Especificidade do solo	Localização	Hor.*	n**	Teor médio	Faixa	Referência***
				---------mg kg^{-1}-------		
Sem indicação	vários locais no mundo	...	327	7,2	0,1-55	1
		A	25	3,57	1,15-9,6	
		B	20	4,9	0,4-22	
		C	10	4,0	0,4-11	
Sem indicação	Ontário-Canadá	A	40	5,0	2-15	1
		B	40	12,0	2-100	
		C	39	12,0	2-65	
Muita matéria orgânica	varias localidades no Canadá	...	14	13,4	2-36	1
Próximo a depósito arsenífero	vários locais no mundo	A	8	375,0	20-1.035	1
		B	8	855,0	190-2.400	
		C	3	953	98-1.491	
Sem indicação	Califórnia-USA			3,54	...	2
Sem indicação	USA			7,2	...	3
Solo derivado de basalto	Goiás-Br	B	...	9,6	...	4
Derivado de Itabirito	Minas Gerais- Br	B	...	35,7	...	4
Latossolos	Brasil	A	17	5,19	...	5

* horizonte do solo;
**: número de amostras;
*** Referências: 1: BOYLE E JONASSON (1973); 2: BRADFORD et al. (1996); 3: SHACKLETTE (1986); 4: CURI E FRANZMEIER (1987); 5: CAMPOS (2007).

Próximo à cidade de Iporanga, Vale do Ribeira, São Paulo, ocorre uma anomalia geoquímica de As e metais pesados associada à mineralização de ouro, hospedada na unidade geológica Piririca que está localizada, entre as cidades de Iporanga e Itapeúna constituída de xistos e rochas metabásicas, hospedeiras de filões de quartzo, ouro e sulfetos (incluindo arsenopirita). Esta unidade representa uma fonte natural de contaminação do solo. Estudos realizados nessa região detectaram que o As está sendo retido na sua forma oxidada e menos móvel (As^{5+}) tanto nos solos, em especial nas coberturas oxidadas dos depósitos auríferos, como nos sedimentos fluviais, na forma de arsenatos ou adsorvidos em óxidos de Fe e minerais de argila (ABREU, M. C., 2004).

O solo é formado pelo intemperismo das rochas, uma conseqüência dos fatores de formação do solo como o clima, relevo, tempo, organismos e o material de origem. O material de origem vem sendo apontado como um atributo de grande influência no teor de As do solo (SALONEN et al., 2007; ZHANG, 2006; BUNDSCHUH et al., 2004; GARCIA-SANCHES, 2003). A influência do material de origem sobre a concentração de As no solo foi evidenciada no levantamento feito por SALONEN et al. (2007) em solos da Finlândia, onde foram avaliadas 100 amostras superficiais (0 – 5 cm), ricas em matéria orgânica, e 50 amostras subsuperficiais (50 – 100 cm) de diferentes materiais de origem. O teor de As nas amostras superficiais apresentou a mediana de 3,2 mg kg^{-1} e uma faixa de variação de 0,2 a 10,8 mg kg^{-1}. Nas amostras subsuperficiais, as que apresentaram teores mais elevados de As, foram aquelas cujos materiais de origens eram argilas (6,3 mg kg^{-1}) e sedimentos marinhos (5,5 mg kg^{-1}); os menores teores de As foram proporcionados pelo materiais mais arenosos. Os autores verificaram que o As correlacionou significativamente com o material de origem e com outros elementos químicos (Ba, Co, Fe, Mg, Na, Ti e V), mas não houve correlação significativa entre a matéria orgânica e o teor de As. O teor médio de As encontrado por ZHANG (2006), nos solos de Galway, cidade localizada no oeste da Irlanda, foi de 8,6 mg kg^{-1}. Nesta região há o predomínio de dois tipos de material rochoso, os granitos que possuem baixa concentração de As (< 5,0 mg kg^{-1}) e os calcários, onde a presença de metais e metalóides como As costumam ser intensificados.

O teor de As obtido por DIÉZ et al. (2009), usando curvas de freqüência acumulativa, na região de Granada na Espanha, foi de 3,5 a 20,0 mg kg^{-1}. Estes autores, avaliando amostras de duas profundidades (0-20 e 20-40), verificaram que não houve diferenças estatísticas entre as profundidades, mas houve correlações significativas entre

o teor de As e o material de origem. Os teores mais elevados foram obtidos em Cambissolos originados de rochas metamórficas, seguido de Luvissolos originados de sedimentos de rochas consolidados ou não originados das serras do entorno. Os menores teores de As foram encontrados em amostras de solos cujo material de origem eram rochas calcárias. Ainda, na Espanha, em solos não cultivados e distantes da influência da atividade de mineração, GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO (2003) observaram que o As correlacionou significativamente com o material de origem, mas não houve correlação significativa com os outros atributos avaliados como: pH, matéria orgânica, CTC e teor de argila testados.

Durante a formação dos solos pode ocorrer mistura de diferentes materiais de origem dificultando a estimativa do teor de As no solo somente por este fator de formação (URE E BERROW, 1982; PURVES, 1985).

A concentração de base tem como finalidade servir de parâmetro no estabelecimento de um valor de referência da qualidade do solo, fundamentando legislações e decisões quanto à necessidade de interdição ou remediação do solo, não só visando a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição em áreas contaminadas e/ou suspeitas de contaminação. Muitos países possuem listas orientadoras, contudo não existem critérios definidos e padronizados para elaboração destas listas, sendo que cada instituição usa critérios que ache mais pertinentes em função dos seus objetivos, tipos de solo, disponibilidade de tempo, recursos financeiros, dentre outros.

No Brasil ainda não houve um estabelecimento dos valores de referência e orientadores para cada Estado, apenas os Estados de São Paulo (CETESB, 2001) e o Paraná (MINEROPAR, 2005) têm definidos os valores de referência para As, sendo estes 3,5 e 7,5 mg kg^{-1}, respectivamente. Outros Estados como o Pará e Minas Gerais estão desenvolvendo pesquisas para subsidiar um relatório que indique os valores de referência para solos. A grande dificuldade no estabelecimento do valor de referência está em conhecer a concentração de base dos elementos, devido à necessidade de representatividade da área, o que às vezes demanda um grande número de amostras.

De acordo com a experiência de países onde a questão encontra-se mais desenvolvida, não é recomendável, a princípio, fixar em legislação os valores referência para solos e águas subterrâneas, uma vez que estes valores dependem do tipo e uso pretendido do solo. O Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM) publicou, em 1994, em atendimento à Lei de Proteção de Solo, uma

proposta de novos valores de orientação derivados com base em conhecimentos científicos, incluindo a modelagem de avaliação de risco e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo (VROM, 1994).

No estado de São Paulo o órgão que regulamenta e fiscaliza os níveis de contaminação no solo é a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). O relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas realizado pela CETESB em 2001 baseou-se no método utilizado pela Holanda e apresenta os seguintes valores para o As em solos: 3,5 mg kg^{-1} como valor de referência, que é um solo considerado limpo; 15 mg kg^{-1} como valor de alerta que indica que houve uma alteração do solo; e o valor de intervenção, que indica o limite de contaminação do solo, sendo de 25 mg kg^{-1} para solo agrícola, 50 mg kg^{-1} área residencial e 100 mg kg^{-1} área industrial. Em 2005, os valores de intervenção foram atualizados para 35 mg kg^{-1} para solo agrícola, 55 mg kg^{-1} área residencial e 150 mg kg^{-1} área industrial. Estes teores foram determinados usando o equipamento forno de grafite, adotando para as amostras de solo que apresentaram valores abaixo do limite de detecção (LD) o próprio LD que no caso, foi de 2 mg kg^{-1}. No relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas a CETESB ressalta que tais valores devem ser alterados sempre que houver novas mudanças nas metodologias analíticas, inclusive quando do uso de equipamentos com menor limite de detecção.

A análise de regressão múltipla realizada pela CETESB (2001) teve como objetivo derivar as concentrações de metais, nos diferentes tipos de solos do Estado de São Paulo, a partir de variáveis dependentes, descritos por independentes ou explicativas, a saber: resíduo volátil, argila e pH. Porém, para o As o relatório não considerou o R^2 obtido significativo:

$$As = Exp\,[0{,}58 + 0{,}58 \times (argila)^{1/2} - 0{,}38 \times Ln\,(resíduo\ volátil) - 0{,}67 \times pH\,]$$

R^2=0,53

Onde: Ln = logarítimo natural

Exp = exponencial

Para: % de Argila entre 4 a 81

% de Resíduo Volátil entre 0,94 a 81,49

pH entre 3,46 a 6,15

Uma das justificativas apontadas pelo relatório para o baixo valor de R^2 foi que o modelo apresentado foi elaborado a partir do teor total de As. Porém, para o As utilizou-se extração branda (sem fervura) com ácido nítrico e, após centrifugação, a determinação se deu por espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite. Usando este método os resultados obtidos não se referem aos teores totais de As, mas sim ao teor semitotal de As.

2.4 Determinação Analítica de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES

Vários métodos de extração e determinação de As semitotal em amostras de solo podem ser utilizados. A opção do método a ser utilizado depende do conjunto de equipamentos disponível no laboratório e da concentração de As presente na amostra.

Para fins de avaliação da qualidade do solo em laboratórios de rotina, tem sido requerida a digestão assistida em forno de microondas. O uso do forno de microondas é preferido devido à praticidade, rapidez e homogeneização da temperatura entre as amostras (HASSAN, et al. 2007). Além da praticidade no uso deste equipamento, a digestão ácida assistida em forno de microondas mostrou-se mais adequada na digestão de matrizes complexas como solos (KINGSTON & HASWELL, 1997). O uso de sistema de tubos fechados é bastante apropriado para elementos químicos voláteis como o As e também evita a contaminação atmosférica da amostra durante o processo de digestão (SANDRONI et al., 2003).

O método EPA-3051 (USEPA, 2007) pode ser empregado na extração de As usando o HNO_3 na digestão em forno de microondas.

Em experimentos de sorção onde a concentração de As na solução após o equilíbrio é alta tem se utilizado a leitura direta por espectrometria de massa (ICP-MS) (DIXIT & HERING, 2003), espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) (ZHANG & SELIM, 2005, 2008), espectrometria de absorção atômica (AAS) com geração de hidretos (HG-AAS) (MASUE et al., 2007; SMITH, et al., 2002; SIGNES-PASTOR et al, 2007). Em análises de solo, onde existem altas concentrações de As, a leitura pode ser feita diretamente, como observado no trabalho de PIGNA et al. (2002) onde As foi adicionado ao solo e na pesquisa de ASSIS (2006) trabalhando com amostras provenientes de áreas com altas concentrações de As.

A determinação de As semitotal em amostras de solo com baixos teores de As pode requerer modificações no método dependendo do equipamento disponível. O ICP-MS é um equipamento que possui alta sensibilidade e um baixo limite de detecção. Porém, em equipamentos como ICP-OES ou AAS, faz-se necessário, o uso de outros equipamentos acoplado para melhorar a sensibilidade da análise, sendo comumente usado o forno de grafite ou gerador de hidretos.

A eficiência do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) na análise de As depende da forma de introdução da amostra no equipamento. Em geral, o extrato da amostra é introduzido na forma aerossol líquido, através do nebulizador pneumático, porém desse modo, apenas 10% da amostra formam gotículas com tamanho ideal e capazes de serem carregadas até a tocha (TAKASE et al., 2002, CAMPBELL, 1992).

A outra forma de introdução da amostra usando ICP-OES é através da geração de vapor (HGICP-OES). O As é um elemento químico que pode ser separado do extrato da amostra na forma de gás. O gerador de hidretos (GH) acoplado ao ICP-OES reduz As (III e V) a arsina (AsH_3) através de uma solução redutora de sodioborohidreto ($NaBH_4$) em meio ácido (HCl) (TAKASE et al., 2002) da seguinte forma:

$$NaBH_4 + 3\ H_2O + HCl \rightarrow H_3BO_3 + NaCl + 8H^+$$
$$As^{3+} + 8H^+ \rightarrow AsH_3 + H_{2\ (excesso)}$$

A principal vantagem do uso da geração de hidretos na análise é que a forma de introdução da amostra aumenta a sensibilidade do equipamento. Quando a amostra é introduzida na forma de gás ocorre um aumento na eficiência do transporte do As até a tocha, possibilitando uma pré concentração. Também a atomização e a excitação do As na forma de hidreto é mais eficiente porque evita o consumo de energia na vaporização da amostra líquida. Em geral a melhoria no limite de detecção (LD) é de uma ou duas ordens de grandeza. (CAMPBELL, 1992)

A arsina é um gás que é transportado até a tocha do ICP-OES. A técnica que utiliza o GH parte do princípio que todo o As presente no extrato da amostra chega até a tocha do equipamento. Portanto, o GH é capaz de concentrar a quantidade de As contida na amostra e aumentar a sensibilidade de leitura, o que é ideal para amostras com baixo teor deste elemento (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992).

A análise de As usando HGICP-OES sofre interferências em vários momentos durante a determinação, na fase condensada, na fase gasosa e interferência espectral. Na fase condensada, o As está presente em dois estados de oxidação (III e V) e a velocidade de redução do As (III) e As(V) à arsina é diferente; o As (V) demora mais tempo a reduzir a arsina que o As (III). Outra interferência deve-se ao sinal de leitura do As (V), que é menor em comparação ao do As (III) (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992). POHL & ZIRNICK (2001) mostraram que o Co, Cr, Fe e o Ni formam espécies voláteis durante o processo de geração de hidretos, possibilitando a interferência espectral.

CAMPBELL (1992) mostrou que íons presente na solução da amostra (Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} e Fe^{2+}) em condições de reação de geração de hidretos, na forma de metais ou boretos adsorvem nas partículas de hidretos e podem causar a sua decomposição. Esses íons interferentes também podem concorrer com o analito (As) na redução. Íons metálicos e espécies metálicas podem catalisar a degradação do agente redutor também. Estas interferências químicas na fase líquida levam à supressão significativa do sinal de leitura.

Essa interferência pode ser eliminada com o uso de agentes quelantes em meio ácido como iodeto de potássio (KI), L-cysteína, ácido ascórbico (POHL, 2004; RISNES & LUND, 1996). YU et al. (2006), analisando padrões de calibração NIST (National Institute of Standards and Technology), verificaram que o As (III) é menos sensível que o As (V) e que amostras diluídas com ácido nítrico sob aquecimento apresentam mais As (V) que As (III). Este fato foi responsável pelos valores de leitura em ICP-OES não condizentes com os valores esperados segundo o preparo gravimétrico. Segundo esses autores, ainda na fase condensada da amostra, o As pode sofrer interferência dos metais de transição que se ligam ao As formando precitados e impedindo a formação da arsina após a adição do redutor. O uso de ácidos orgânicos como L-cysteína e ácido ascórbico tem co-precipitado ou adsorvido esses metais e diminuído a interferência (POHL, 2004; RISNES & LUND, 1996). A interferência na fase gasosa se dá quando há presença de grandes quantidades de elementos químicos formadores de hidretos, podendo levar à diminuição do sinal de leitura do As por dois motivos, consumo do H^+ do atomizador ou ligação dos metais de transição com o As. E, por fim, a interferência espectral, onde o sinal de leitura de um analito é interpretado como o sinal do As. Com isto, é importante escolher um comprimento de leitura com o mínimo de interferências (TAKASE et al., 2002).

2.5 Sorção de Arsenato ao Solo

O comportamento biogeoquímico e a toxicidade de As são funções das espécies prevalentes desse elemento no solo, as quais são determinadas pelas condições químicas e microbiológicas. No solo há um predomínio das formas inorgânicas As(III) e As(V). A ordem de toxicidade é arsenito (AsO_3^{-3}) > arsenato (AsO_4^{-3}) > organoarsênicos (ADRIANO, 2001). Em condições aeróbicas ou oxidantes, o As (V, AsO_4^{-3}) é a espécie predominante no solo (DEUEL et al. 1972). Sendo assim, o conhecimento do comportamento do arsenato no solo ajuda a compreender e a predizer a sua concentração presente na solução do solo e que pode estar disponível às raízes das plantas ou suscetível à lixiviação e à concentração no solo. A disponibilidade do arsenato (sorvato) é fortemente afetada pelas reações que tem com o solo. Um modo de estudar o comportamento do arsenato é realizando análises de sorção (BARROW, 2008).

Todo elemento químico na forma iônica presente ou adicionado ao solo possui cargas positivas ou negativas o que faz com que eles se liguem a outros elementos através de vários tipos de interações eletrônicas, permitindo assim que esses elementos permaneçam na solução do solo ou precipitem, ou então que permaneçam retidos menos energéticamente em alguma superfície. Isto vai depender do tipo de ligação e o tipo de ligante. O termo sorção é aplicado à retenção de espécies sem levar em conta o mecanismo. É um termo abrangente que inclui: adsorção, precipitação e precipitação em superfícies (BARROW, 2008; MEURER et al., 2000).

O método de quantificação de sorção de arsenato no solo consiste na adição de doses crescentes de arsenato ao solo, sendo a solução preparada com uma concentração de base de um eletrólito para que aumente o efeito tampão do solo e não haja grandes alterações na força iônica da solução durante a análise. Feito isso o conjunto solo-solução é submetido à agitação sob temperatura constante. A quantidade de arsenato presente na solução (concentração de equilíbrio) após o período de agitação é subtraída da quantidade adicionada, obtendo a quantidade sorvida ao solo por diferença (BARROW, 2008; MEURER et al., 2000).

A sorção do arsenato é influenciada pelo seu teor adicionado, tipo de eletrólito utilizado, pH do solo e da solução contendo arsenato, tempo de contato entre o sorvato e o sorvente, período e velocidade de agitação, temperatura do ambiente, tipo de solo e

presença de outros ânions e cátions no solo e na solução (BARROW, 2008; MEURER et al., 2000).

O tempo de equilíbrio usado na maioria dos experimentos é relativamente curto, em geral de 24 horas. Entretanto, estes experimentos de curta duração podem ser limitados para predizer o que realmente acontece nas condições de campo, onde existem outros fatores biológicos, químicos e hidrológicos envolvidos (ZHANG & SELIM, 2005). O processo de adsorção do arsenato no solo é considerado rápido e de acordo com PRASAD (1994), em estudos feitos em solos ricos em hematita e feldspato, a remoção da maior parte do arsenato da fração aquosa se dá nos primeiros minutos de contato (35-60 min). O mesmo foi observado por O'REILLY (2001) em solo com altos teores de goetita (pH = 6), em um período de 4 minutos a um ano, onde 93% do arsenato foram adsorvidos em 24 horas e o restante adsorvido no restante do ano. Porém, existem poucos estudos que avaliam o efeito do tempo de contato em solos. ZHANG & SELIM (2005) avaliaram o efeito do tempo de contato do arsenato em três solos (Thermic Aquic Fragiudalf, Mesic Typic Dipsament e Vertic Haplaquept) de seis a 1000 horas e observaram que a sorção aumentou até a hora de número 504 e depois disso houve uma queda na adsorção tendendo a zero. A diferença entre estudos usando argilas puras e solos está na heterogeneidade dos solos. O solo é um sistema heterogêneo, com diferentes tipos de sítios de sorção e cada sítio de sorção tem uma quantidade de energia para realizar a ligação; portanto, cada sítio precisa de um período de contato para que ocorra a ligação (ZHANG & SELIM, 2005).

Para compreender melhor a sorção do arsenato é necessário conhecer a natureza da superfície adsorvente. Tanto a presença de óxidos de ferro como os de alumínio aumenta a sorção de As (GOLDBERG E JOHNSTON, 2001). Entretanto, comparações da estabilidade de complexos de superfície de As com óxidos de Fe, em relação àqueles com os de óxidos de Al, sugerem que os últimos são mais estáveis (HALTER E PFEIFER, 2001). Entretanto, FORDHAM & NORRISH (1979) observaram que quando adicionado arsenato (AsO_4^{3-}) em solos ácidos este foi retido principalmente por óxidos Fe, e em muito menor grau por óxidos de Ti. A gibbsita foi muito menos eficaz em adsorver arsenato que os óxidos de Fe e Ti. Segundo estes autores, outros componentes como caulinita, vermiculita e feldspatos contribuem para a adsorção de arsenato, mas em menor grau do que os óxidos Fe. LIU et al., (2001) demonstraram que a quantidade de arsenato adsorvida em solos é significativamente correlacionada com teores de óxidos de Al, Fe e com os argilominerais.

A textura do solo tem um papel importante na retenção de As, sendo que os solos mais argilosos e siltosos têm maior superfície adsortiva do que os solos arenosos e, conseqüente, retêm maior quantidade de As (CHEN & HARRIS., 1999; BERTI & JACOBS, 1996). O nível de As para que ocorra toxicidade às plantas está ao redor de 200 mg kg^{-1} em solos argilosos diminuindo para 40 mg kg^{-1} em solos arenosos (SHEPPARD, 1992).

Conforme LIU et al. (2001), o pH, o tempo de contato e a presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos (ex. íon fosfato), previamente adsorvidos ou em solução, afetam a disponibilidade de As (V) no solo e a sua movimentação no perfil.

LADEIRA et al. (2004) avaliaram a adsorção do As(V) e As(III) em quatro solos altamente intemperizados, diferindo entre si pela quantidade de mineral presente (gibbsita, goethita, caulinita). Eles concluíram que o quartzo permaneceu inerte à adsorção, contudo, o solo rico em goethita apresentou maior capacidade de adsorção de As (V e III), seguido pela gibbsita e por último pela caulinita. Outra conclusão foi o fato de o As (III) ter adsorvido menos que o As (V). A variação do ponto isoelétrico (PIE) também foi testada quando da adição de As (V e III) na solução do solo. Na goethita, a presença do As (V) diminuiu o PIE, e na goethita carregada com As III não houve grandes variações, o que indica que o As V forma complexos de esfera interna e o As III deve formar complexos de esfera externa.

Outro fator importante na adsorção de As é a presença de fosfato. Este ponto é importante. uma vez que, a maioria dos solos brasileiros apresenta baixos teores de P, necessitando de adubações com este elemento para que altas produtividades sejam alcançadas. O arsenato (AsO_4^{3-}) e o fosfato (PO_4^{3-}) têm propriedades químicas semelhantes no solo, podendo competir pelos mesmos sítios de adsorção e absorção pelas plantas (ADRIANO, 2001). A forma predominante de As nos solos é o arsenato e a de fósforo é o fosfato (BAES & MESMER, 1976). Estes oxiânions podem ligar-se à fração mineral do solo de três diferentes maneiras: complexos monodentados, complexos bidentados-binucleares e complexos bidentados-mononucleares em diferentes proporções, dependendo do sítio de adsorção (SMITH et al., 1998; O'REILLY et al. 2001; LIU et al., 2001). O fosfato tem sido descrito como um supressor da adsorção de arsenato e um deslocador do mesmo no solo (LUI et al., 2001; SMITH et al. 1998; SADIQ, 1997).

A competição na adsorção de PO_4^{3-} e AsO_4^{3-} pode variar muito em solos com diferentes mineralogias e propriedades químicas. VIOLANTE & PIGNA (2002)

concluíram que o arsenato compete mais com o fosfato em complexos organo-minerais contendo Fe do que os complexos contendo Al. Ainda, esses mesmos autores observaram que o pH da solução também influencia a adsorção de As, onde o fosfato inibe mais a adsorção do arsenato em pH 5 a 7. Resultados similares foram observados por ALVAREZ-BENEDI et al., (2005) em solos da Espanha, que verificaram uma diminuição na adsorção do arsenato na presença de fosfato.

VIOLANTE & PIGNA (2002) avaliaram a competição do arsenato e fosfato em diferentes minerais puros e solos. O arsenato e o fosfato foram adicionados ao solo e o indicativo da afinidade de sorção foi mostrado pela relação de arsenato sorvido/fosfato sorvido. Eles observaram que houve maior afinidade da caulinita, gibbsita e hidróxido de Al não cristalino com o fosfato que com o arsenato, sendo a relação de sorção < 0,6. E o oposto foi observado com os minerais goetita, pirolosita, smectitas ferruginosas e ferridrita com uma relação de sorção > 1. A relação na faixa de 0,80 a 0,97 observada para montmorilonita, vermiculita e ilita para a sorção do fosfato do arsenato foi semelhante, com uma pequena tendência ao fosfato. No que diz respeito ao solo, esta relação foi < 1,0 para todos os solos estudados, sendo de 0,79 para Rhodoxferalf e 0,37 para Andisol a pH 4. Solos ricos em caulinita, halosita, alofana e carbono orgânico (Andisol, Ultisol e Rhodoxeralf) mostraram valores menores que 0,50, ou seja, maior afinidade com fosfato que com arsenato. Segundo VIOLANTE & PIGNA (2002) o solo que mais sorveu arsenato e fosfato foi aquele com a maior concentração de Al extraído com oxalato (101,6 g kg^{-1}), ou seja, com maior quantidade de óxido de alumínio amorfo.

SMITH et al. (2002) avaliaram a supressão do fosfato em quatro solos (dois Alfisol, um Vertisol e um Oxisol), ou seja, avaliaram o diminuição da sorção de arsenato na presença de fosfato. Eles encontraram que o efeito do P foi mais proeminente em solos com baixa capacidade de sorção. Sugerindo que em solos com alta capacidade de sorção de arsenato e a baixas concentrações, o efeito do fosfato como supressor é minimizado. Nos Alfisols por eles avaliados houve uma supressão maior do fosfato sobre o arsenato na medida em que este solo continha menos argila e óxido que os demais. Ainda estes mesmos autores mostram que quando o arsenato é adicionado junto com o fosfato ao solo e com doses crescentes de fosfato, notou-se que mesmo em altas concentrações de fosfato o arsenato continuou sendo retido pelo solo. Assumindo que o fosfato e o arsenato competem pelos mesmos sítios de sorção a retenção de arsenato era para diminuir com o aumento da dose de fosfato. Isto confirma a existência

de sítios de ligação específicos para o arsenato, onde não ocorre a competição dos ânions.

Como o As, que está presente no solo principalmente na forma de oxiânions, a matéria orgânica é um componente muito reativo, com cargas negativas. Com isto, há pouca afinidade entre as moléculas da matéria orgânica e o As na forma de oxiânions (SADIQ, 1997).

2.5.1 Curvas de sorção

A superfície das partículas do solo é heterogênea. Esta heterogeneidade torna complexo o desenvolvimento de modelos de adsorção. Existem dois tipos de modelos, o empírico e o semi-empírico.

Os modelos empíricos são uma tentativa de representar a superfície do solo conectando a influência de todos os seus componentes e fazendo uma aproximação baseada nos princípios da química e física, assim, extrapolando e interpolando os dados.

O modelo semi-empírico, parte também do princípio da heterogeneidade e do equilíbrio de reações na superfície do solo, considerando assim o balanço de cargas e massa, o que favorece um maior entendimento dos processos de adsorção ocorridos.

As isotermas de adsorção são modelos empíricos que consideram apenas a concentração do soluto na solução e a concentração do adsorvente retido no solo, apoiando-se na equivalência do potencial químico em ambas as fases (SPARKS, 1999). Ou seja, as isotermas de adsorção relacionam a concentração de metal adsorvido pela fase sólida e a concentração de metal na fase líquida da solução (SPARKS, 1999).

PIERCE & MOORE (1982) investigaram a adsorção de arsenato e arsenito em óxidos de Fe e concluíram que os resultados poderiam ser descritos através de isotermas lineares.

O ajuste dos modelos é feito por diversas equações. A equação da isoterma de Langmuir, $X= M\{(Ce / 1/k) + Ce\}$ apresenta x como a concentração de As adsorvido; m, a concentração do adsorvente na solução; Ce, a concentração de equilíbrio da solução; e k, a constante de afinidade do metal no solos Em altas concentrações do sorvato, a quantidade adsorvida se torna constante, ou seja, a superfície do adsorvente torna-se saturada e alcança um máximo de adsorção CMADS (coeficiente máximo de adsorção de As) (TAN, 1992).

A equação de Langmuir baseia-se em três suposições: considera homogênea a superfície adsorvente independentemente do tamanho da superfície adsorvente; ocorre em sítios específicos, sem interação entre as moléculas do sorvato; e a adsorção é máxima quando uma camada molecular cobre totalmente a superfície adsorvente. A isoterma de Langmuir foi usada como ferramenta de estudo de adsorção de As em muitos trabalhos podendo citar os de CAMPOS et al.(2007), LADEIRA & CIMINELLI (2004), KURIAKOSE et al. (2004); BOSTICK & FERDORF (2003), LIN & WU (2001), e ALTUNDOGAN (2000). A equação de Freundlich é outra isoterma de adsorção empírica, mas possui princípios diferentes que a de Langmuir. Segundo GOLDBERG (1995) a equação de Freundlich parte do princípio que a superfície é heterogênea; a energia de adsorção cresce logaritmicamente a medida que a superfície vai sendo recoberta pelo adsorvato. O modelo de Freundlich apresenta duas equações, uma para a forma linear ($S=K_F C^n$) e outra para linearização da equação ($Log\ S=Log\ K_F + n\ Log\ C_e$), onde: C é a concentração do soluto na solução; K_f é o coeficiente de Freundlich; n é um parâmetro adimensional. O K_F da equação representa a afinidade do sorvato com o sorvente, quanto maior o valor, maior a afinidade e o *n* desta equação quando menor que 1, representa que a equação é realmente não linear e quando maior que 1 afirma que a equação é linear (SMITH et al., 2002).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada em condições de laboratório do Instituto Agronômico, Campinas, São Paulo, no período de 05 de janeiro a 23 de novembro de 2009, conduzindo três experimentos: 1) método analítico de As semitotal em amostras de solo usando HGICP-OES; 2) concentração de base de As em amostras de solo do Estado de São Paulo; 3) influência da adubação fosfatada na sorção de arsenato.

3.1 Experimento 1 – Método Analítico de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES

O material de referência certificado (CRM) usado na experimentação foi o solo de Montana (SRM 2711) produzido pelo National Institute of Stardards and Technology (NIST). O método de extração de As testado foi o EPA 3051, digestão em frasco

fechado em forno de microondas com HNO_3 (USEPA, 2007). Os métodos de determinação avaliados foram: direto em ICP-OES (DD); com GH acoplado (GH) sem pré-redução; e com o uso de GH e pré redução com KI e ácido ascórbico (ISO, 2007) (GH + pré redução).

Na determinação do As utilizou-se o equipamento espectrômetro de emissão por plasma ICP-OES (Varian, modelo Vista MPX) com tocha axial e gerador de hidretos de fluxo contínuo (Varian VGA 77) (Tabela 3).

Os reagentes utilizados foram o HNO_3 (QM 65% m/v) previamente destilado para eliminar possíveis contaminações num sistema "sub-boiling", o HCl (Merck, Alemanha 37 % m/m), o padrão de As (Merck, Alemanha) para preparo da curva analítica e o ácido ascórbico (Sigma).

A vidraria foi lavada e deixada em banho ácido (HNO_3 10% v/v) por pelo menos 12 horas.

Tabela 3 - Condições de operação do ICP-OES e gerador de hidretos.

ICP-OES (tocha axial)	
Potência (W)	900
Gerador de freqüência (MHz)	40,68
Fluxo de Ar no plasma (L min^{-1})	15
Fluxo auxiliar de Ar (L min^{-1})	2,25
Pressão no nebulizador (kPa)	200
Replicatas	3
Correção da concentração de base (nm)	Ajuste automático
Gerador de hidretos	
Fluxo de amostra (mL min^{-1})	4
Fluxo de $NaBH_4$ (mL min^{-1})	1
Concentração $NaBH_4$ (%)	0,6
Concentração NaOH (%)	0,5
Fluxo de HCl (mL min^{-1})	1
Concentração de HCl (mol L^{-1})	10
Fluxo do dreno (mL min^{-1})	5,5
Comprimento de onda As (nm)	193,696

Na extração de As, usando o método EPA 3051, foi empregado 0,5 g da amostra seca e moída que recebeu 10 mL de HNO_3 (65%) destilado (sub-boiling), deixando-se em repouso por 15 minutos dentro do tubo de microondas. O forno de microondas foi programado da seguinte forma: potência 1200 W, pressão de 415 kPa, TAP (tempo na pressão) 10 minutos, tempo total 15 minutos (USEPA, 2007). O extrato da digestão foi

filtrado em papel filtro faixa azul e avolumado em balão de 50 mL com água deionizada (Milli Q System, Millipore).

Para a avaliação do método com GH + pré redução, foi utilizado o procedimento descrito na ISO 20280, onde, uma alíquota do extrato foi colocada em balão de 25 mL com 2,5 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de solução redutora composta de KI e ácido ascórbico numa concentração de 50 g L^{-1}. Agitou-se vigorosamente a mistura com posterior repouso de 2 horas e o volume foi completado com água deionizada (Milli Q System, Millipore).

O teste de recuperação foi feito da seguinte forma: o teor de As no extrato obtido pela digestão de uma amostra de Neossolo Litólico usando o método EPA 3051 foi determinado com uso de GH e com GH + pré-redução. Após a leitura do As, a este extrato adicionou-se uma quantidade conhecida de As (32 μg L^{-1}) e novamente o As foi determinado com uso de GH e com GH + pré-redução. A soma dos teores de As do solo e o adicionado na amostra representam a leitura esperada em 100%. A leitura obtida no extrato fortificado foi comparada a leitura esperada e, assim, calculada a taxa de recuperação. Isso foi feito para avaliar a interferência do HNO_3 na determinação do As e a eficiência da pré redução na eliminação desta possível interferência.

3.1.1 Avaliação do desempenho dos diferentes métodos de determinação de As

Seguindo as orientações sobre validação de métodos de ensaios químico do INMETRO (2009), foram usados alguns critérios estatísticos para avaliar o desempenho dos métodos já normalizados em condições específicas. Os parâmetros avaliados foram sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e taxa de recuperação.

A sensibilidade é o parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, sendo determinada pela inclinação da reta da curva analítica.

O limite de detecção (LD) relata o menor valor de concentração do analito detectado pelo método em um determinado equipamento. Para a determinação do LD foi usado como branco o extrato de uma amostra de Argissolo Vermelho Amarelo, cujo teor de As é de aproximadamente 0,4 mg kg^{-1}. Esta amostra de solo foi escolhida por conter um baixo teor de As e, simultaneamente, conter todos os possíveis interferentes da matriz em análise, o que não seria possível avaliar usando o branco que não contem

interferentes da matriz. Os cálculos usando nove repetições do branco da amostra foram feitos da seguinte forma:

$$LD = \overline{X} + t.s$$

onde:

$\overline{X}$ = concentração média dos brancos da amostra,

t = valor de t (Student) tabela unilateral (8; 0,01),

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser determinado com um nível aceitável de exatidão e precisão. Este parâmetro foi calculado em nove repetições do branco da amostra pela seguinte equação:

$$LQ = \overline{X} + 10s$$

Onde:

$\overline{X}$ = concentração média dos brancos da amostra,

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

O peso dado ao desvio padrão pode variar. Portanto, para garantir maior segurança e confiabilidade nos resultados, o desvio padrão foi multiplicado por dez e somados à média do branco da amostra.

A concentração de As nas amostra de referência certificada (CRM) foi interpretada como valor real nas determinações de As. Para saber o quanto as determinações feitas em condições específicas são parecidas com as condições em que o valor de referência foi obtido calculou-se a taxa de recuperação do analito:

$$\text{Re}\,cuperação\ (\%) = \left(\frac{valor\ obtido}{valor\ certificado} \right).100$$

A comparação entre os métodos baseou-se na análise do desvio padrão (s), coeficiente de variação (CV) e porcentagem de recuperação, onde o valor máximo recuperado foi considerado a o teor total das amostras certificadas.

3.1.2 Gerenciamento de resíduos

Os resíduos gerados ao fim das análises foram armazenados e tratados com tiocetamida (1%) sob aquecimento e agitação. O As precipitado pelo processo foi filtrado e disposto em local adequado e enviado para aterro controlado.

3.2 Experimento 2 – Concentração de Base de As em Amostras de Solos do Estado de São Paulo

As amostras foram coletadas no Estado de São Paulo, que está localizado na região Sudeste do Brasil, entre os meridianos de 44°05' a 53°10' a oeste de Greenwich e os paralelos de 19°545' a 25°10' de latitude sul, ocupando uma área de 247.564 km^2.

O teor total de As foi determinado em 62 amostras de solo (Figura 2), sendo 58 destas provenientes da coleção de solos (Pedoteca) do Instituto Agronômico e quatro amostras coletadas no Vale do Ribeira, na unidade Piririca, pela equipe de trabalho do prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo do Instituto de Geociências da Unicamp (Figura 3).

Teve-se a preocupação de selecionar amostras do Vale do Ribeira, sobre a influência de uma anomalia geoquímica, porque estas amostras apresentam altíssimos teores naturais de As e na Pedoteca do IAC não há amostras de solo sobre essa influência e com altos teores de As, formando assim, um grupo mais variável quanto aos teores de As.

A coleta das quatro amostras do Vale do Ribeira foi feita da seguinte forma: amostras identificadas como MA04, MA05, MA06 foram coletadas em trincheiras na camada de 0 - 20 cm, abrangendo os horizontes A e B; a amostra identificada como MA07 foi coletada da camada 0 – 20 cm, abrangendo os horizontes O e C. O teor de As dessas amostras foi analisado através da extração com HNO_3, pelo método EPA 3051 (USEPA, 2007) e determinação pelo ICP-OES.

Na Pedoteca do Instituto Agronômico existem amostras de 630 perfis de solos representativos de diferentes regiões do Estado de São Paulo. Essas amostras foram coletadas ao longo dos anos, durante os levantamentos pedológicos, e na sua maioria apresentam a completa caracterização química e física, que será descrita posteriormente. Para facilitar a seleção dos 29 perfis de solos pertencentes à Pedoteca e utilizados neste experimento, criou-se um arquivo no formato Excel contendo as principais informações

disponíveis nos boletins citando as seguintes: número do boletim em que o perfil foi publicado, número do perfil e a que quadrícula ele pertence, classificação pedológica, localização, litologia, material de origem, composição granulométrica, argila natural, argila dispersa em água, grau de floculação, densidade real e aparente, umidade, pH em água e KCl, fosfato solúvel, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, S, Al^{3+}, H^{+}, C orgânico, nitrogênio, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, P_2O_5, MnO, Ki, Kr, e Fe total. Também foram incluídas as características calculadas como relação silte:argila, ΔpH, CTC, V%, m%, saturação por sódio, relação C/N e matéria orgânica.

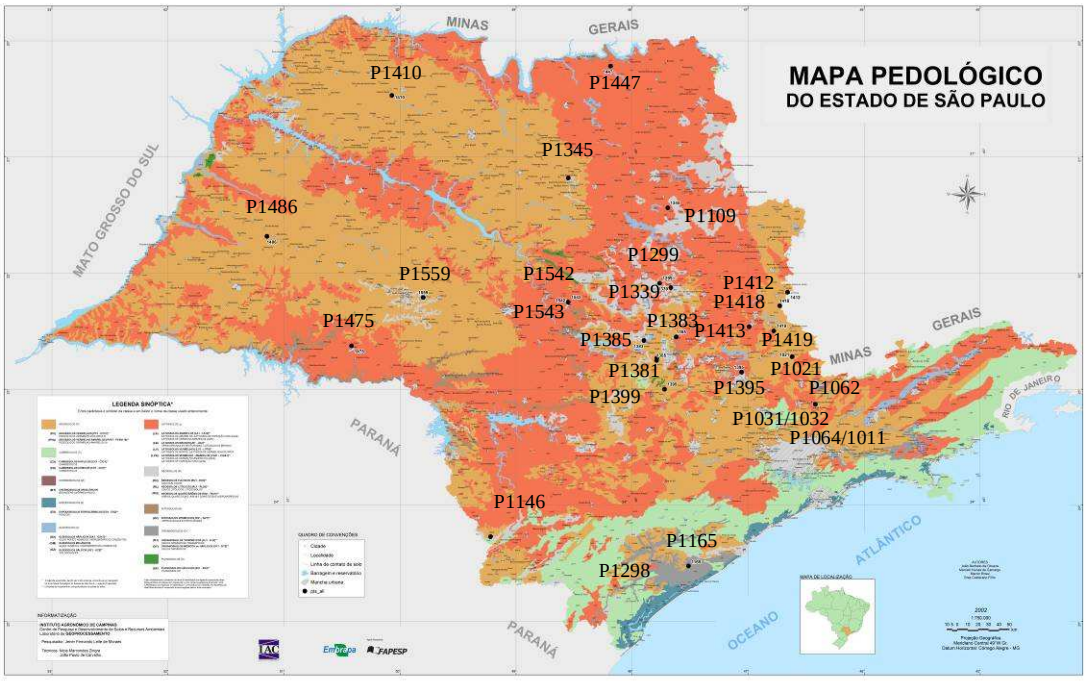


Figura 2- Distribuição espacial dos 29 perfis coletados na pedoteca do IAC no Estado de São Paulo

Como critério de seleção dos 29 perfis procurou-se ter uma grande variabilidade na litologia, material de origem e classe de solo que são aqueles atributos que exercem maior influência no teor de As solo. Chama atenção, que dentre os 29 perfis, o perfil 1165 é da região do Vale do Ribeira, contudo, sem a influência da anomalia geoquímica presente na região. Para cada perfil de solo foram utilizadas amostras do horizonte superficial e amostras do horizonte subsuperficial, cujas profundidades variaram com o tipo de solo (Tabela 4).

Os pontos referentes à localização dos perfis foram plotados sobre o mapa Estado de São Paulo (Figura 2), mostrando a distribuição dos perfis usando o programa ArqMap 9.0.

Os atributos selecionados para esses estudos foram: bases trocáveis Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} ($cmol_c\ kg^{-1}$); soma de bases (S) = Ca^{2+} + Mg^{2+}+ K^{+} ($cmol_c\ kg^{-1}$); alumínio trocável, Al^{3+} ($cmol_c\ kg^{-1}$); hidrogênio extraível, H^{+} ($cmol_c\ kg^{-1}$); carbono orgânico, C (mg kg^{-1}); complexos sulfúricos expressos na forma de óxidos de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 (g kg^{-1}); a argila, silte e areia fina, areia grossa (g kg^{-1}). Todas as análises foram feitas em amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) passada em peneira de 2 mm de abertura de malha. Os métodos usados nas análises físicas e químicas foram descritas por CAMARGO et al. (1986). Além destes, foram também determinados o teor total de Al e Fe.

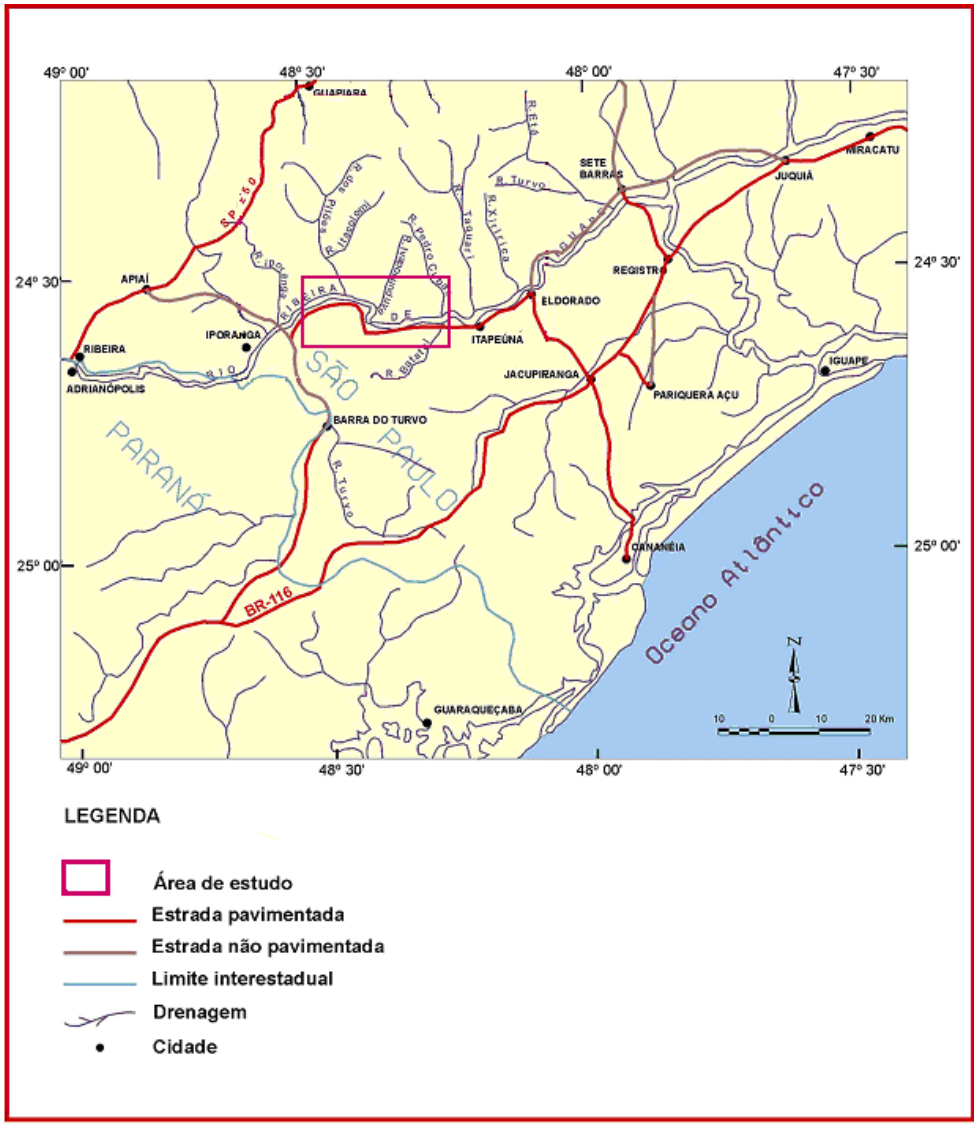


Figura 3- Mapa de localização das amostras do Vale do Ribeira da unidade Piririca. (ABREU, M. C.,2004)

O fracionamento granulométrico em argila (< 0,002 mm), silte (0,002 - 0,05 mm), areia fina (0,05 – 0,2 mm) e areia grossa (0,2 - 2,0 mm), foi feita pelo método da pipeta.

O carbono orgânico (C) foi determinado através da oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio usando o método recomendado por WALKLEY & BLACK (1934) com modificações feitas por FRATINI & KALCKMANN (1967). Em erlenmeyer adicionou-se 1g de TFSA, 10 mL de dicromato de potássio a 1 mol L^{-1} e 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Após, o frasco foi agitado rapidamente, deixado em repouso por 30 minutos, acrescentando água destilada, ácido fosfórico e o indicador difenilamina a 1%. Por fim, o extrato foi titulado com sulfato ferroso amoniacal a 0,5 mol $L^{-1.}$

As bases trocáveis (Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^{+}) foram extraídas com acetato de amônio (1 mol L^{-1}) a pH 7, usando a relação solo:solução de 1:10. Na determinação do Ca e Mg utilizou-se o espectrofotômetro de absorção atômica e La_2O_3 a 0,5% para eliminar a interferência do alumínio na determinação do Ca. O potássio foi determinado por fotometria de chama. A soma de bases (S) foi obtida somando-se os teores de Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^{+}.

O alumínio trocável (Al^{3+}) foi extraído com KCl 1 mol L^{-1} relação solo:solução de 1:20, agitado mecanicamente por 10 minutos e titulado com NaOH 0,05 mol L^{-1}. A saturação por alumínio (m) foi calculada da seguinte forma: $m = 100* (Al^{3+})/(Al^{3+} + S)$.

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi calculada por meio da equação: CTC ($mmol_c\ dm^{-3}$ TFSA) = $S + H^{+} + Al^{3+}$.

O fósforo (P) foi extraído com o extrator Mehlich 1 (H_2SO_4 - 0,0125 mol L^{-1} + 0,05 mol L^{-1}) e determinação por colorimetria, usando o azul de molibdênio.

Os complexos sulfúricos expressos na forma de óxidos (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2) foram extraídos pelo método do ataque sulfúrico (H_2SO_4) (VETTORI, 1969) inserindo as modificações propostas por RAIJ & VALADARES (1974), sendo a relação solo:solução de 1:40. Em balão volumétrico adicionou-se 0,5 g de solo e 20 mL de H_2SO_4 (18 mol L^{-1}), aquecendo em bloco digestor durante 1 hora. Após, o extrato foi filtrado e feita a leitura do Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2. A parte sólida que ficou no papel de filtro foi usada para extrair o SiO_2, sendo esta colocada em copos de aço inoxidável, adicionando-se água deionizada e NaOH (30%) para que o SiO_2 seja novamente solubilizado e submetida a fervura durante 2 minutos. A determinação do SiO_2 é feita por processo gravimétrico onde 25 mL do extrato alcalino foi transferido para um tubo

de ensaio e adicionado 5 mL de H_2SO_4 e 10 mL de HNO_3 concentrado. Aquecendo novamente até 250 °C até a formação de um material gelatinoso, em seguida foram adicionados 50 mL de água deionizada e a solução filtrada. O papel filtro foi colocado e cadinho em mufla a 900 °C durante uma hora.

Na determinação do teor semitotal de As, Al e Fe, empregou-se a extração pelo método EPA 3051 (USEPA, 2007). Na extração de As usando o método EPA 3051 foram empregadas 0,5 g da amostra seca e moída que recebeu 10 mL de HNO_3 (65%) destilado (sub-boiling), deixando-se em repouso por 15 minutos dentro do tubo de microondas. O forno de microondas foi programado da seguinte forma: potência 1200 W, pressão de 415 kPa, TAP (tempo na pressão) 10 minutos, tempo total 15 minutos (USEPA, 2007). O extrato da digestão foi filtrado em papel filtro faixa azul e avolumado em balão de 50 mL com água deionizada (Milli Q System, Millipore) e determinação do Fe e Al foi feita em espectrofotômetro de emissão óptica (ICP-OES).

A determinação do As foi feita usando geração de hidretos (HGICP-OES) e pré redução com KI e ácido ascórbico como sugere o método ISO 20280 descrito anteriormente (ISO, 2007). As condições de operação dos equipamentos foram às mesmas usadas no experimento 1 (Tabela 3).

Do total de 62 amostras analisadas, sete apresentaram valores de As semitotal menores que o limite de detecção, que foi de 0,47 mg kg^{-1}, e 20 estavam com valores abaixo do limite de quantificação, 0,81 mg kg^{-1} (Tabela 4). Portanto, para as 27 amostras de solo que apresentaram teores de As semitotal menores que o LQ, os valores foram substituídos pelo valor do LQ de 0,81 mg kg^{-1} (Tabela 4), como sugere a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) para determinação de concentração de base (BRECKENRIDGE E CROCKETT, 1995).

As 62 amostras de solo foram divididas em quatro grupos de observações: a) horizonte superficial; b) horizonte superficial; c) horizontes superficial + subsuperficial; d) horizontes superficial + subsuperficial + amostras do Vale do Ribeira.

Os resultados do teor total de As nas amostras de solo foram submetidos à análise estatística descritiva para determinar a média aritmética, média geométrica, mediana, terceiro quartil, desvio padrão, coeficiente de variação e os resultados foram plotados em gráficos do tipo box-plot.

Tabela 4- Número do perfil, ordem de solo, horizonte, profundidade, material de origem, tipo de rocha quanto à origem e teor semitotal de As em cada perfil em duas profundidades (Continua).

Perfil	Classe	Hor.(1)	Prof.(2) (cm)	Material de Origem	Tipo de rocha quanto a origem	As (mg kg^{-1})
1418	Argissolo	Ap	0-9	Granitos e granitóides	Ígnea	1,05
1418	Argissolo	Bt2	46-126	Granitos e granitóides	Ígnea	1,4
1299	Plintossolo	A1	0-10	arenito	Sedimentar	2,02
1299	Plintossolo	B22cn	54-75	arenito	Sedimentar	1,73
1542	Argissolo	Ap1	0-8	Basalto	Ígnea	1,83
1542	Argissolo	Bt2	72-108	Basalto	Ígnea	1,73
1543	Gleissolo	Ap	0-25	Sedimentos aluvionais	...	0,78*
1543	Gleissolo	Btg2	98-150	Sedimentos aluvionais	...	0,58*
1109	Latossolo	A1	0-20	Basalto	Ígnea	2,01
1109	Latossolo	B22	120-150	Basalto	Ígnea	1,68
1345	Chernossolo	A11	0-15	Colúvio de basalto	...	1,14
1345	Chernossolo	B22t	60-112	Colúvio de basalto	...	0,85
1011	Neossolo	A1	0-15	Granito	Ígnea	1,64
1011	Neossolo	B	15-35	Granito	Ígnea	1,98
1032	Latossolo	A11	0-8	Recobrimento coluvial	...	1,09
1032	Latossolo	B22	60-76	Recobrimento coluvial	...	1,27
1064	Argissolo	Ap	0-30	Gnaisse	Metamórficas	2,48
1064	Argissolo	B22	62-100	Gnaisse	Metamórficas	0,64*
1413	Argissolo	Ap1	0-30	Tinguaítos	Ígnea	1,18
1413	Argissolo	Bt2	67-97	Tinguaítos	Ígnea	1,28
1447	Latossolo	Ap	0-24	Basalto	Ígnea	1,41
1447	Latossolo	Bw2	51-93	Basalto	Ígnea	0,45*
1062	Gleissolo	A1	0-14	sedimentos aluvionais	...	0,59*
1062	Gleissolo	C1g	25-70	sedimentos aluvionais	...	0,39*
1021	Neossolo	A11	0-10	anfibólio-gnaisse	Metamórficas	0,4*
1021	Neossolo	II B	30-60	anfibólio-gnaisse	Metamórficas	0,82
1419	Argissolo	Ap	0-15	Anfibolito	Metamórficas	0,82
1419	Argissolo	Bt2	44-92	Anfibolito	Metamórficas	1,74
1165	Gleissolo	A1	0-5	Sedimentos marinhos	Sedimentar	0,78*
1165	Gleissolo	G1	12-30	Sedimentos marinhos	Sedimentar	1,13
1559	Neossolo	A1	0-22	Sedimentos aluviais	...	0,37*
1559	Neossolo	C2	85-160	Sedimentos aluviais	...	0,9
1475	Latossolo	A1	0-18	Arenito	Sedimentar	1,77
1475	Latossolo	Bw2	99-140	Arenito	Sedimentar	1,53
1031	Latossolo	A11	0-10	Pedimentos recentes	...	1,66
1031	Latossolo	B22	100-200	Pedimentos recentes	...	1,16

Tabela 4 - Número do perfil, ordem de solo, profundidade, material de origem, tipo de rocha quanto à origem e teor semitotal de As em cada perfil em duas profundidades (Continuação).

Perfil	Classe	Hor.(1)	Prof.(2) (cm)	Material de Origem	Tipo de rocha quanto a origem	As (mg kg^{-1})
1486	Argissolo	A1	0-24	Arenito	Sedimentar	0,5*
1486	Argissolo	Bt2	64-84	Arenito	Sedimentar	0,44*
1412	Latossolo	Ap	0-18	Migmatitos	Metamórficas	1,15
1412	Latossolo	Bw1	93-132	Migmatitos	Metamórficas	1,53
1410	Cambissolo	A1	0-16	Arenito	Sedimentar	0,23*
1410	Cambissolo	Bi	29-42	Arenito	Sedimentar	0,52*
1146	Cambissolo	A11	0-27	Arenito	Sedimentar	3,75
1146	Cambissolo	B2	50-70	Arenito	Sedimentar	3,99
1395	Latossolo	Ap	0-14	Argilitos	Sedimentar	1,51
1395	Latossolo	BwF1	88-113	Argilitos	Sedimentar	1,12
1339	Neossolo	A2	12-42	Sedimentos inconsolidados	...	0,61*
1339	Neossolo	B22	125-240	Sedimentos inconsolidados	...	0,58*
1298	Cambissolo	A1	0-15	Sedimentos inconsolidados	...	1,82
1298	Cambissolo	B2	52-100	Sedimentos inconsolidados	...	1,93
1399	Argissolo	Ap	0-9	Siltitos	Sedimentar	1,21
1399	Argissolo	Bt1	26-42	Siltitos	Sedimentar	0,62*
1385	Latossolo	Ap1	0-22	Pelitos	Sedimentar	2,8
1385	Latossolo	Bw2	200-240	Pelitos	Sedimentar	1,3
1381	Espodossolo	Ap	0-16	Arenitos	Sedimentar	0,5*
1381	Espodossolo	Bh2	50-76	Arenitos	Sedimentar	0,39*
1383	Neossolo	A1	0-30	Arenitos	Sedimentar	0,97
1383	Neossolo	C2	90-142	Arenitos	Sedimentar	0,65*
M04	Vale do Ribeira			Unidade Piririca	...	669,0
M05	Vale do Ribeira			Unidade Piririca	...	432,0
M06	Vale do Ribeira			Unidade Piririca	...	394,0
M07	Vale do Ribeira			Unidade Piririca	...	300,0

* valores abaixo do LQ;
(1): horizonte;
(2): profundidade.

O tratamento estatístico iniciou-se com os testes de normalidade para conhecer a distribuição dos dados, utilizando o teste de Shapiro-Wilk a 0,05 de significância (BRECKENRIDGE E CROCKETT, 1995). Os atributos As (mg kg^{-1}); $pH_{água}$; Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} ($cmol_c$ kg^{-1}); soma de bases (S); V (%) saturação por bases ($cmol_c$ kg^{-1}); m(%) saturação por alumínio; alumínio trocável, Al^{3+} ($cmol_c$ kg^{-1}); hidrogênio extraível, H^{+} ($cmol_c$ kg^{-1}); carbono orgânico, C (mg kg^{-1}); óxidos de Si, Al, Fe e Ti (g kg^{-1}); a

composição granulométrica da TFSA, argila, silte, areia fina e areia grossa (g kg^{-1}) e Fe e Al totais (mg kg^{-1}), foram analisados quanto a normalidade, mas somente a argila apresentou distribuição normal. Sendo assim, foi necessário normalizá-los antes de aplicar os testes paramétricos de correlação de Pearson e o teste t (Student); para isto, foram testadas diferentes transformações matemáticas na tentativa de normalizá-los. Os atributos As, areia fina, H^+, CTC, C orgânico, SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2 foram transformados para log(x) na base 10; os atributos areia grossa, Al_2O_3, Fe e Al total, foram transformados para raiz quadrada (x); e a transformação para ln(x) foi usada para os atributos Ca^{2+}, Mg^{2+} e soma de bases (S). Após a transformação todos os atributos foram novamente testados quanto a sua normalidade. Os atributos silte, V(%), m(%) pH_{KCl}, $pH_{água}$, K^+ e Al^{3+}, não foram passíveis de normalização pelas várias transformações testadas e, portanto, foram retirados do grupo de atributos analisados. Depois de transformados, os dados foram submetidos à análise de correlação por Pearson a 0,05 de significância, teste t (Student) a 5% de probabilidade. A análise de componentes principais (ACP) foi feita usando a matriz de correlação de Pearson a 5% de probabilidade e método Ward, os dados observados foram considerados uma amostra (n-1). A análise de regressão linear múltipla foi feita usando o método do melhor modelo, o programa estatístico utilizado foi o Xlstat 7.5.

3.3 Experimento 3 – Influência da adubação Fosfatada na Sorção de Arsenato

Neste experimento foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm de profundidade) de três solos: Latossolo Vermelho (LV), coletada em Campinas; Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), Monte Mor e Latossolo Vermelho Amarelo ácrico (LVA ácrico), Jardinópolis. A seleção dos tipos de solo foi feita levando em consideração os teores de argila e óxidos de ferro e alumínio que são atributos importantes para adsorção de As, buscando teores contrastantes entre os três solos.

3.3.1 Caracterização e preparo das amostras de solo

Todas as amostras de solo foram secas, passadas em peneira de malha de 2 mm e submetidas às análises químicas e físicas. O pH em $CaCl_2$, bases trocáveis-resina (Ca, Mg e K), P-resina, matéria orgânica (M.O) foram feitos de acordo com os métodos usados em condições de rotina no laboratório do Instituto Agronômico, Campinas – SP

(RAIJ et al. 2001). O B foi extraído pela água quente (ABREU et al., 2001) e Zn, Fe, Cu e Mn pelo DTPA pH 7,3 conforme recomendado por ABREU et al. (2001). Os teores de As, Fe e Al total foram extraídos com HNO_3 usando forno de microondas, método EPA 3051 (USEPA, 2007). Na determinação usou-se o equipamento ICP-OES, sendo que para o As empregou-se a geração de hidretos pelo método ISO 20280 (ISO, 2007). A composição granulométrica foi determinada pelo método da pipeta (CAMARGO et al.,1986). A capacidade de retenção de água foi determinada usando um lisímetro de vidro, com 100g de solo TFSA, água deionizada foi adicionada e o excesso escoado, a massa de solo foi retirada e pesada, subtraído esta massa da massa inicial de solo, obteve-se a capacidade máxima de retenção de água.

Quando necessário foi adicionado o corretivo da acidez do solo, $CaCO_3$ (P.A.), para elevar o pH a 6,0. O pH foi determinado em $CaCl_2$, usando uma solução de $CaCl_2$ de 0,001 mol L^{-1} com pH entre 5,0 e 5,5 e uma proporção solo:solução de 1:2,5. A quantidade necessária de corretivo foi calculada usando o método de incubação. Após a aplicação do calcário as amostras permaneceram incubadas por 30 dias, para o corretivo reagir com o solo. Neste período a umidade foi mantida a 70%, por meio de pesagem diária. Posteriormente, o pH do solo foi novamente medido para confirmar a eficiência da incubação e garantir que o pH do solo estava próximo a 6,0.

O solo foi seco ao ar, peneirado novamente em peneira de malha de 2 mm e adicionadas quatro doses de fósforo: 0, 50, 100 e 200 mg kg^{-1} de P usando como fonte o $CaHPO_4$ (P.A.). O período de incubação com fosfato foi de 11 meses e durante esta fase a umidade do solo foi mantida a 70% por meio de pesagem diária. As doses 0, 50, 100 e 200 mg kg^{-1} de P representam 0; 257,3; 500,65 e 1.002,85 mg kg^{-1} de PO_4 ou ainda 0; 1,61; 3,23 e 6,46 mmol kg^{-1} de PO_4.

Na caracterização do solo fêz-se a identificação mineralógica, usando difratômetro de raio X em tubo de cobalto, pH em água e cloreto de potássio 1 mol L^{-1} (CAMARGO et al.,1986), óxidos de ferro livre usando o ditionito-citrato-bicarbonato (DBC) e oxalato de amônio (CAMARGO et al.,1986) e CTC a pH do solo pelo método de GILLMAN (1979).

3.3.2 Método de quantificação da sorção de arsenato

O método utilizado foi baseado no trabalho de CAMPOS et al. (2007). Pesou-se 0,5 g da amostra de TFSA em tubos de centrífuga de 50 mL (previamente tarados) e

adicionados 40 mL de solução de $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,50 mmol de As L^{-1} ou 0; 555,68; 1.111,36; 2.778,4; 5.556,8 e 8.335,2 mg kg^{-1}) preparada em NaCl 15 mmol L^{-1} e com pH ajustado a 5,5 (com HCl ou NaOH). A mistura solo:solução foi submetida à agitação durante 12 h, alternando com 12 h de repouso até completar um período de 72 h de contato. Seguidamente, os tubos foram colocados na centrifuga durante 15 min a 2.000 rpm. O As foi determinado no sobrenadante usando ICP-OES. O valor de As obtido em mg L^{-1} foi denominado como concentração de equilíbrio (Ceq).

Depois de realizar as determinações, foi calculada a quantidade de As adsorvida por massa de solo (q), em seguida, foram encontradas as equações que dão origem as curvas de adsorção nas isotermas de Langmuir e Freundlich e calculado os coeficientes dos modelos. O coeficiente K_L da equação de Langmuir e a $CMAD_{As}$ foram obtidas colocando-se num gráfico de dispersão os valores das concentrações de equilíbrio (Ceq) no eixo X e os valores das Ceq divididas pelas quantidades de sorvato adsorvida por massa de solo (q) no eixo Y. A equação da reta obtida neste gráfico fornece informações necessárias se obter os coeficientes linearizados, uma vez que:

$$\frac{Ceq}{q} = \frac{1}{Adsorçãomáxima * K} + \frac{1 * Ceq}{Adsorçãomáxima} \xrightarrow{correspondentes} y = a + bx$$

Logo,

$$y = \frac{Ceq}{q}; \quad a = \frac{1}{Adsorçãomáxima * K}; \quad b = \frac{1}{Adsorçãomáxima}$$

Onde,

Ceq = mg L^{-1}; q = mg kg^{-1}

Da mesma forma, para a obtenção dos coeficientes n e K da isoterma de Freundlich a equação foi linearizada. O gráfico de linearização da equação tem no eixo X o log dos valores da concentração de equilíbrio (log Ceq), e no eixo Y, o log dos valores das quantidades de sorvato adsorvida por massa de solo (log q).

$$(x = K * C^n) * \log = \log(x) = \log K + n \log C \xrightarrow{correspondentes} y = a + bx$$

Logo,

$$y = \log(x); \quad a = \log K; \quad b = n; \quad x = \log C$$

Onde,

x = mg kg^{-1}; K = mg L^{-1}

Uma vez obtidos os coeficientes da equação os valores foram calculados e as isotermas plotadas.

A correlação e a regressão linear simples foram análises estatísticas usadas para compreender quais foram os atributos do solo que mais interferiram na sorção de arsenato. Para isto, foi utilizado o programa XLStat 7.5 a 0,05 de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Método Analítico de As Semitotal em Amostras de Solos Usando HGICP-OES

O teor total de As na amostra certificada SRM 2711 (**s**olo de Montana) é 105 ± 8 mg kg^{-1}. O valor de referência varia de 88 a 110 mg kg^{-1}, com média de 90 mg kg^{-1} e a porcentagem de recuperação de 86%, válidos para extrações utilizando os métodos EPA 3050 e 3051. Portanto, neste trabalho optou-se por comparar o resultado obtido com o valor de referência, uma vez que foi utilizado HNO_3 (método EPA 3051) na digestão das amostras de solo.

Comparando os métodos de determinação (Tabela 5) observa-se que o método que obteve a menor média no teor de As total foi o determinação direta (DD), o CV(%) e o desvio padrão foram baixos, mas a taxa de recuperação foi de 77,27% enquanto os demais ficaram muito mais próximos a 100 %. Para amostras onde existem altas concentrações de As é freqüente o uso desta técnica, mas vale lembrar que, para estes testes, as amostras foram diluídas. O fato deste método de determinação obter menores teores se deve ao fato de como e quanto As chega a tocha do equipamento (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992). Quando a amostra é introduzida na forma líquida, uma pequena quantidade do extrato é bombeada até o nebulizador que vai produzir pequenas gotículas dentro da câmara de quartzo, apenas as menores gotículas que em geral se resume a 5-10% destas irão ser carregadas até a tocha para serem atomizadas (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992).

O uso do GH aumentou bastante o teor médio obtido comparado com a determinação direta (Tabela 5). O teor médio obtido foi superior ao teor médio de referência (Tabela 5), assim como a taxa de recuperação. A detecção de um teor mais alto que a determinação direta, é devido a capacidade do GH tem em pré concentrar a amostra. Este aumento no teor obtido com o uso do GH se deu, pois o princípio de

funcionamento do GH é reduzir todo o As presente no extrato da amostra para uma forma volátil que é a arsina separando todo o As presente na amostra através da transformação o estado físico. Feito isso, todo o As na forma de arsina é carreado para a tocha onde será atomizado e detectado pelo equipamento (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992). Contudo, a quantidade do As que chega até a tocha é maior que o método direto, ou seja, ocorre um aumento na eficiência do transporte do As até a tocha. Também a atomização e a excitação do As na forma de hidreto é mais eficiente porque evita o consumo de energia na vaporização da amostra líquida (CAMPBELL, 1992).

Tabela 5 - Teor de As extraído com HNO_3 em amostras de solo determinado por diferentes métodos.

Amostra	Método de determinação	Teor médio (mg kg^{-1})	S[1]	n[2]	CV [3] (%)	Recuperação[4] (%)
Solo de Montana (SMR 2711)	Valor de referência	90,00	...		...	100%
	GH + pré redução[5]	90,93	11,05	4	12,15	101,0374
	GH	103,64	17,30	4	16,69	115,15
	DD	81,13	3,78	4	4,66	77,27

[1]: desvio padrão; [2]: n: número de repetições; [3]: CV: coeficiente de variação; [4]Recuperação: Taxa de recuperação em relação ao valor referência; [5]: nomenclaturas: GH + pré redução: determinação feita com gerador de hidretos e pré redução pelo método ISO 20280; GH:determinação feita com gerador de hidretos, mas sem pré redução; DD:determinação direta, sem o uso de gerador de hidretos.

No intuito de avaliar a necessidade da pré redução na diminuição da influência de interferentes presentes no extrato da amostra e na diminuição do LD, foi testado a pré redução descrita pelo ISO, denominada ISO 20280. O resultado obtido com este método (Tabela 5) foi o que mais se aproximou do valor de referência da amostra certificada. Chama atenção que, o uso de geração de hidretos e pré redução pelo método ISO 20280 teve taxa de recuperação muito próxima a 100 %.

O bom resultado obtido com uso de GH e pré redução ISO 20280 foi resultado da adição de um pré redutor, KI, o ácido ascórbico, o ácido clorídrico (HCl) e o cumprimento meticuloso de uma sequencia analítica sugerida pelo método. O extrato da amostra por ser um meio muito oxidante, possui principalmente As na valência (V). O As (V) precisa de mais tempo de contato com o $NaBH_4$ para que seja reduzido a arsina, além disso, o As (V) possui uma menor intensidade de sinal que o As (III), uma vez que, a adição de KI e H^+ através do HCl, reduz o As (V) a As (III) (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992).

$$As_2O_5 + 4H^+ + 4\,I^- \leftrightarrow As_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_20$$

Esta reação de redução faz com que todo o As presente na amostra esteja na forma trivalente aumentando a quantidade de As reduzido a arsina pelo $NaBH_4$ e aumentando a intensidade do sinal de leitura (TAKASE et al., 2002; CAMPBELL, 1992).

Outra função da pré redução é eliminar interferentes com o uso de ácidos orgânicos, neste trabalho foi usado o ácido ascórbico que tem a capacidade de eliminar possíveis interferentes impedindo que eles se transformem em hidretos voláteis ou que adsorvam ou co-precipitem o As presente no extrato (YU et al.; 2006; POHL, 2004). Este pode ter sido o motivo da maior média obtida com o uso da geração de hidretos sem pré redução, em comparação com a média obtida com determinação direta (TAKASE et al., 2002 ; POHL, 2002; RISNES & LUND, 1996; CAMPBELL, 1992).

O procedimento de preparo e aplicação da solução pré redutora deve ser conduzido tendo alguns cuidados. Os balões contendo a amostra e a solução pré redutora, devem ser agitados mantidos fechados em repouso para que ocorra a reação, porém a determinação não deve exceder muito tempo, algo em torno de duas horas após a adição, pois o oxigênio presente no ar e na água oxida a solução e esta retorna ao seu estado. Quando isso ocorre a coloração da amostra se torna púrpura devido à formação de iodo (I_3^-) na solução, impossibilitando a leitura. Um modo de diminuir este efeito é deixar para avolumar o balão no momento da leitura e a leitura realizada no próprio balão.

A visualização do efeito da pré redução na determinação é clara durante a leitura da curva de calibração (Figura 3). A intensidade do sinal de leitura da curva de calibração foi, em média, quatro vezes maior com o uso da pré redução. A sensibilidade do método foi de 7,33 contra 1,87 do método sem uso de pré redução.

RISNES E LUND (1996) em seu trabalho sobre comparações de métodos para eliminação de interferências na determinação do As, citam que existe interferência do nitrato na leitura do As. Contudo, os dados aqui obtidos não corroboram totalmente, uma vez que, todo o As adicionado no extrato dopado foi recuperado (Tabela 6). Entretanto, com o uso da pré redução pelo método ISO 20280 o valor recuperado foi mais próximo ao valor real se comparado com a determinação sem pré redução com gerador de hidretos (GH). Isto leva a crer que a determinação ISO elimina a interferência do ácido nítrico.

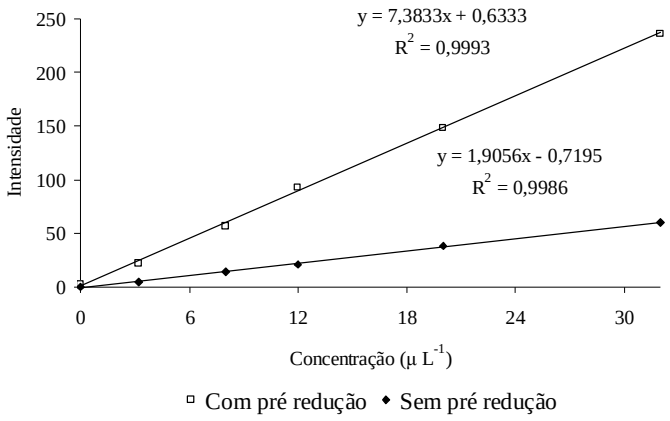


Figura 3 – Intensidade do sinal de detecção de As em diferentes concentrações da curva analítica em ICP-OES com GH sem pré redução e com GH + pré redução em amostras.

Nas análises usando o método de extração EPA 3051 e determinação com GH + pré redução o limite de detecção (LD) foi de 0,47 µg L^{-1}, limite de quantificação (LQ) de 0,81 µg L^{-1} e coeficiente de variação de 15,56%. Transformando para teor de As no solo, ou seja, multiplicando pelo fator de diluição que para este método é de 1000 vezes: LD de 0,47 mg kg^{-1} e o LQ de 0,81 mg kg^{-1}. Ao passo que, a determinação direta o LD foi de 0,04 mg L^{-1} e LQ de 0,13 mg L^{-1}, multiplicando estes valores por 100 que é o fator de diluição deste método, isto representa 4 e 13 mg kg^{-1} As, respectivamente. Comparando os LDs obtidos com o uso do método ISO (0,47 µg L^{-1}) e com a determinação direta (0,04 mg L^{-1}), observa-se uma diminuição no LD de aproximadamente 100 vezes, corroborando com o trabalho de CAMPBELL (1992) que descreve uma melhoria de uma ou duas ordens de grandeza.

Tabela 6 – Taxa de recuperação de As usando geração de hidretos com ou sem pré redução em amostra de Neossolo Litólico**.**

Método de determinação	n[1]	Teor[2] fortificado	Concentração no solo	Leitura esperada	Leitura obtida	Taxa de Recuperação (%)
		----------µg L^{-1}----------				
GH + pré redução[3]	3	32	0,94	32,94	33,50	101,70
GH	3	32	1,35	33,35	40,87	122,55

(1): Repetições;
(2): teor fortificado: concentração adicionada ao extrato da amostra;
(3): nomenclaturas: GH + pré redução: determinação feita com geração de hidretos e pré redução pelo método ISO 20280; GH: determinação feita com geração de hidretos sem pré redução.

4.2 Concentração de Base de As em Amostras de Solo do Estado de São Paulo

A concentração de base de As de cada amostra de solo da Pedoteca do IAC e das quatro amostras coletadas no Vale do Ribeira encontra-se na tabela 7. A partir desses valores fez-se a análise descritiva, obtendo-se as médias, medianas, terceiro quartil e amplitude para cada grupo de amostras base: a) grupo formado somente pelas 29 amostras do horizonte superficial coletadas na Pedoteca (horizonte A); b) grupo formado somente pelas 29 amostras do horizonte subsuperficiais coletadas na Pedoteca (horizonte B ou C); c) grupo formado pela união das 58 amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais coletadas na Pedoteca; d) grupo composto por 62 amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais coletadas na Pedoteca mais as quatro amostras coletadas no Vale do Ribeira.

Considerando as amostras de solo da Pedoteca do IAC verifica-se que a concentração de base de As do grupo de amostras superficiais apresentaram amplitude de variação de 0,81 a 3,75 mg kg^{-1}, média de 1,40 mg kg^{-1}, mediana de 1,15 mg kg^{-1}, variância de 0,51, desvio padrão 0,71, coeficiente de variação de 50,7 % e o terceiro quartil de 1,80 mg kg^{-1} (Figura 4a). Para o grupo formado por amostras subsuperficiais, observou-se que a amplitude de variação da concentração de base de As foi de 0,81 a 3,99 mg kg^{-1}, média de 1,28 mg kg^{-1}, mediana de 1,13 mg kg^{-1}, variância de 0,43, desvio padrão 0,65, coeficiente de variação de 51 %, terceiro quartil foi 1,60 mg kg^{-1} (Figura 4b).

As concentrações de base de As foram, em sua maioria, menores que 2,0 mg kg^{-1}, com exceção de seis observações (Tabela 7). As amostras que apresentaram maiores teores de As foram: horizonte A de um Plintossolo originado de argilito (1299a), horizonte A de um Latossolo originado de basalto (1109a), horizonte A de um Argissolo originado de gnaisse (1064a), horizonte A e Bi de um Cambissolo originado de Arenito (1146a e 1146b) e o horizonte A de um Latossolo originado de pelito (1385a) (Tabela 7).

Tabela 7 – Horizonte de coleta da amostra, classificação do solo ao nível de primeira ordem de solo, material de origem, tipo de rocha quanto à origem e teor semitotal de As das amostras representativas do Estado de São Paulo. (Continua)

Hor.*	Ordem	Material de Origem	Tipo de Rocha quanto a origem	As (mg kg^{-1})
a	Argissolo	Granitos e granitóides	Ígnea	1,05
b	Argissolo	Granitos e granitóides	Ígnea	1,4
a	Plintossolo	Arenito	Sedimentar	2,02
b	Plintossolo	Arenito	Sedimentar	1,73
a	Argissolo	Basalto	Ígnea	1,83
b	Argissolo	Basalto	Ígnea	1,73
a	Gleissolo	Sedimentos aluvionais	...	0,81
b	Gleissolo	Sedimentos aluvionais	...	0,81
a	Latossolo	Basalto	Ígnea	2,01
b	Latossolo	Basalto	Ígnea	1,68
a	Chernossolo	Colúvio de basalto	...	1,14
b	Chernossolo	Colúvio de basalto	...	0,85
a	Neossolo	Granito	Ígnea	1,64
b	Neossolo	Granito	Ígnea	1,98
a	Latossolo	Recobrimento coluvial	...	1,09
b	Latossolo	Recobrimento coluvial	...	1,27
a	Argissolo	Gnaisse	Metamórficas	2,48
b	Argissolo	Gnaisse	Metamórficas	0,81
a	Argissolo	Tinguaítos	Ígnea	1,18
b	Argissolo	Tinguaítos	Ígnea	1,28
a	Latossolo	Basalto	Ígnea	1,41
b	Latossolo	Basalto	Ígnea	0,81
a	Gleissolo	sedimentos aluvionais	...	0,81
b	Gleissolo	sedimentos aluvionais	...	0,81
a	Neossolo	anfibólio-gnaisse	Metamórficas	0,81
b	Neossolo	anfibólio-gnaisse	Metamórficas	0,82
a	Argissolo	Anfibolito	Metamórficas	0,82
b	Argissolo	Anfibolito	Metamórficas	1,74
a	Gleissolo	Sedimentos marinhos	Sedimentar	0,81
b	Gleissolo	Sedimentos marinhos	Sedimentar	1,13
a	Neossolo	Sedimentos aluviais	...	0,81
b	Neossolo	Sedimentos aluviais	...	0,9
a	Latossolo	Arenito	Sedimentar	1,77
b	Latossolo	Arenito	Sedimentar	1,53
a	Latossolo	Pedimentos recentes	...	1,66
b	Latossolo	Pedimentos recentes	...	1,16

Tabela 7 - Horizonte de coleta da amostra, classificação do solo ao nível de primeira ordem de solo, material de origem, tipo de rocha quanto à origem e teor semitotal de As das amostras representativas do Estado de São Paulo. (Continuação)

Hor.	Ordem	Material de Origem	Tipo de Rocha quanto a origem	As (mg kg^{-1})
a	Argissolo	Arenito	Sedimentar	0,81
b	Argissolo	Arenito	Sedimentar	0,81
a	Latossolo	Migmatitos	Metamórficas	1,15
b	Latossolo	Migmatitos	Metamórficas	1,53
a	Cambissolo	Arenito	Sedimentar	0,81
b	Cambissolo	Arenito	Sedimentar	0,81
a	Cambissolo	Arenito	Sedimentar	3,75
b	Cambissolo	Arenito	Sedimentar	3,99
a	Latossolo	Argilitos	Sedimentar	1,51
b	Latossolo	Argilitos	Sedimentar	1,12
a	Neossolo	Sedimentos inconsolidados	...	0,81
b	Neossolo	Sedimentos inconsolidados	...	0,81
a	Cambissolo	Sedimentos inconsolidados	...	1,82
b	Cambissolo	Sedimentos inconsolidados	...	1,93
a	Argissolo	Siltitos	Sedimentar	1,21
b	Argissolo	Siltitos	Sedimentar	0,81
a	Latossolo	Pelitos	Sedimentar	2,8
b	Latossolo	Pelitos	Sedimentar	1,3
a	Espodossolo	Arenitos	Sedimentar	0,81
b	Espodossolo	Arenitos	Sedimentar	0,81
a	Neossolo	Arenitos	Sedimentar	0,97
b	Neossolo	Arenitos	Sedimentar	0,81
M04	Vale do Ribeira	Unidade Piririca	...	669,0
M05	Vale do Ribeira	Unidade Piririca	...	432,0
M06	Vale do Ribeira	Unidade Piririca	...	394,0
M07	Vale do Ribeira	Unidade Piririca	...	300,0

* Horizonte de coleta das amostras, onde a letra “a” representa os solos coletados nos horizontes superficiais e a letra “b”, os coletados nos horizontes subsuperficiais.

A concentração de base de As das amostras de superfície (1,40 mg kg^{-1}) e de subsuperfície (1,28 mg kg^{-1}) foram significativamente iguais, pelo teste t (Student) a 5% de probabilidade, mostrando que a profundidade de coleta não afetou a concentração de base de As. Este resultado pode ser explicado pela baixa mobilidade de As no solo e pelo baixo teor desse nos materiais de origem do solo (BRECKENRIDGE & CROCKETT, 1995; DÍEZ et al., 2007, 2009).

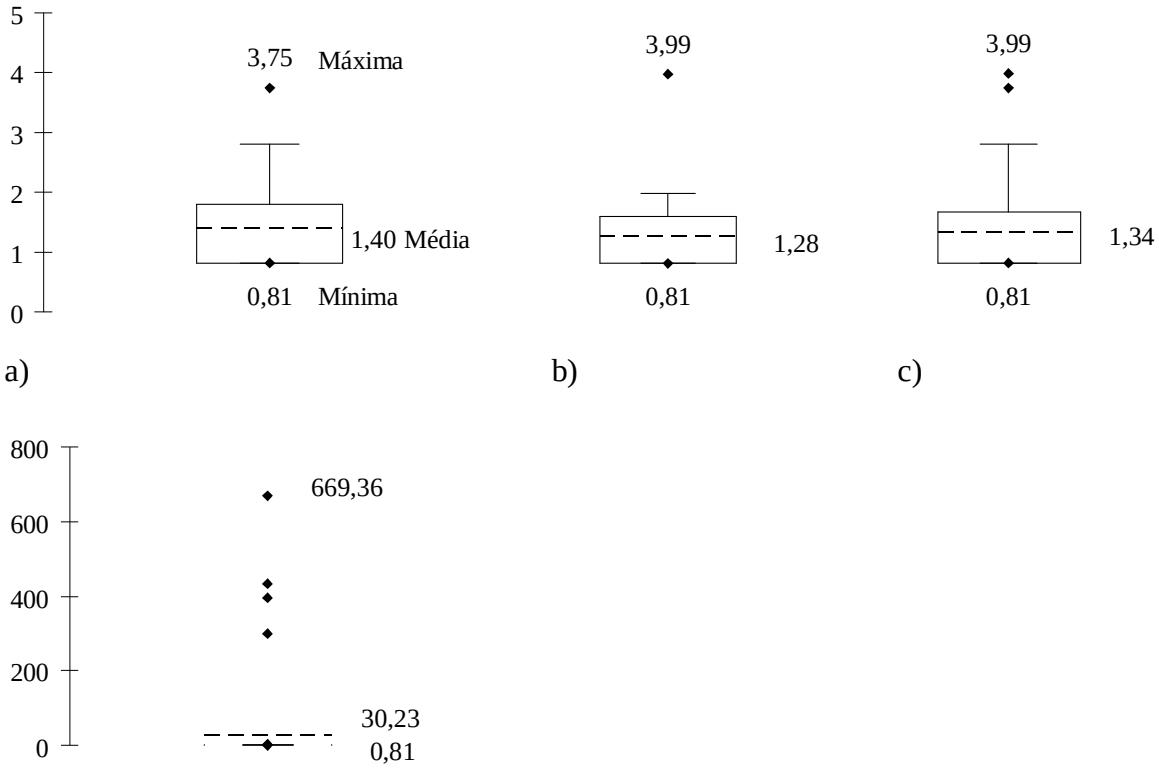


Figura 4 - Gráfico Box-plot apresentando as concentrações de base de As (mg kg^{-1}) médias, máximas e mínimas e a barra do desvio padrão dos grupos de amostras. Os valores máximo (no alto da caixa), mínimo (em baixo da caixa) e em pontilhado o valor médio do grupo: a) grupo formado pelas amostras do horizonte superficial, b) grupo formado pelo horizonte subsuperficial, c) grupo formado pelas amostras dos horizontes superficial e subsuperficial e d) grupo formado pelas amostras dos horizontes superficial e subsuperficial mais as amostras o Vale do Ribeira (Unidade Piririca).

Considerando todas as 58 amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais, observou-se que a amplitude de variação do teor total de As foi de 0,81 a 3,99 mg kg^{-1}, média aritmética de 1,34 mg kg^{-1}, média geométrica de 1,05 mg kg^{-1}, mediana de 1,15 mg kg^{-1}, variância de 0,46, desvio padrão 0,68, coeficiente de variação de 51 %, terceiro quartil foi de 1,68 mg kg^{-1} (Figura 4c). A concentração média de base obtida (1,34 mg kg^{-1}) ficou bem abaixo daquelas descritas em outros trabalhos (Tabela 8). O teor total médio de As das amostras analisadas foi menor que as médias obtidas por CURI & FRANZMEIER (1987) de 6 a 10 mg kg^{-1} As em amostras do horizonte B de Latossolo Roxo (Latossolo Vermelho) e de 36 mg kg^{-1} As para amostras do horizonte B em Latossolo Ferrífero (Latossolo Vermelho), utilizando ICP-AES. CAMPOS (2007),

usando extração com HNO_3 e determinação em absorção atômica com forno de grafite, encontrou valores médios de 5,92 mg kg^{-1} As na camada de 0-20 cm de 17 latossolos. MARQUES (2000) detectou até 38 mg kg^{-1} As em Latossolos sob vegetação de cerrados. Porém, o valor da média geométrica aqui obtido (1,05 mg kg^{-1}) foi muito próximo da média geométrica encontrada de 1,0 mg kg^{-1} em 441 solos da Flórida (USA) (CHEN et al., 2002).

Tabela 8 – Concentração de base de As em solos de diferentes locais.

Local	Média	Faixa	Referência[(1)]
	----------mg kg^{-1}----------		
Califórnia- USA	3,54	...	1
USA	7,2	...	2
Tibet - China	18,7	...	3
China	11,2	...	3
Madri - Espanha	9,9	0,4 - 86,2	4
Granada - Espanha	13,0	0,5 - 116	5
Goiás - Br	9,6	...	6
Minas Gerais - Br	35,7	...	6
Paraná - Br	7,5	...	7
Brasil	5,19	...	8

[(1)] Referências: 1: BRADFORD et al. (1996); 2: SHACKLETTE E HANSFORD (1986); 3: ZHAN (2002); 4: DE MIGUEL (2002); 5: DÍEZ et al. (2007); 6: CURI E FRANZMEIER (1987); 7: MINEROPAR (2005); 8: CAMPOS et al. (2007).

As quatro amostras (M04, M05, M06, M07) da unidade Piririca do Vale do Ribeira apresentaram valores de As de 669, 432, 394 e 300 mg kg^{-1}, respectivamente. Quando os resultados destas amostras do Vale do Ribeira foram inseridos no conjunto de amostras da Pedoteca do IAC observou-se que a amplitude de variação do teor total de As foi de 0,81 a 669,32 mg kg^{-1}, média de 30,23 mg kg^{-1}, média geométrica de 1,77 mg kg^{-1}, mediana de 1,17 mg kg^{-1}, variância de 13.294,00, desvio padrão 155,30 e coeficiente de variação de 384,6 % e terceiro quartil foi de 1,74 mg kg^{-1} (Figura 6d). A concentração média obtida por esse grupo de amostras (30,23 mg kg^{-1}) é maior que as médias obtidas anteriormente pelo outros grupos de amostras (1,40, 1,38 e 1,24 mg kg^{-1}). A inserção das amostras do Vale do Ribeira da unidade Piririca aumentou a média obtida e esta se encontra mais próxima com as médias encontradas por CURI E FRANZMEIER (1987) de 36 mg kg^{-1} para amostras do horizonte B em Latossolo Ferrífero (Latossolo Vermelho) e MARQUES (2000) que detectou até 38 mg kg^{-1} em latossolos sob vegetação de cerrados (Tabela 8).

A concentração de base de As no solo auxilia no estabelecimento do valor de referência utilizado para legislar a qualidade do solo. Como observado à concentração média de As variou entre os grupos de amostra e, também, quando comparada com outros trabalhos (Tabela 8). Esta diferença provavelmente deve ser devida à variabilidade do solo, ou seja, as diferenças entre os atributos como material de origem, teores de argila, óxidos de Fe, número de amostras e método analítico utilizado como comentado por BRECKENRIDGE E CROCKETT (1995) no guia de determinação da concentração de base em solos.

Tendo visto que, a média aritmética varia muito entre os conjuntos de amostras selecionadas, a utilização do terceiro quartil para determinar a concentração de base seria um bom parâmetro. A eliminação de 25% das observações mais discrepantes do grupo elimina os outliers ou amostras retiradas de locais contaminados. As concentrações de base de As obtidas com os terceiros quartis foram de: 1,80 mg kg^{-1} para os grupos formados por amostras do horizonte superficial; 1,60 mg kg^{-1} para as amostras do horizonte subsuperficial; 1,68 mg kg^{-1} para aquelas representativas dos horizontes superficial + subsuperficial; e 1,74 mg kg^{-1} para o grupo formado pelos horizontes superficial + subsuperficial + amostras do Vale do Ribeira. Estes valores foram muito similares entre si. Tomando o valor do terceiro quartil (1,74 mg kg^{-1}) referente a todas as amostras de solo e estabelecendo este valor como o de referência, assim como foi feito pela CETESB (CETESB 2001), verifica-se que este valor foi mais baixo do que aquele encontrado pela CETESB (3,5 mg kg^{-1}).

A fim de avaliar o peso do valor do LD no valor do terceiro quartil, o LQ (0,81 mg kg^{-1}) foi substituído pelo LD usado no trabalho da CETESB (2001) (2,0 mg kg^{-1}). O novo resultado encontrado para o terceiro quartil foi de 2,0 mg kg^{-1} para todos os grupos de amostra, apresentando pouca diferença com o valor obtido com o uso de um menor LD.

Contudo, parece bastante difícil estabelecer um único valor de referência de As para uma área como a do Estado de São Paulo com grande variabilidade entre solos. Uma forma de diminuir a diferença entre a concentração de base de As é diminuindo a variabilidade dentro do conjunto de amostras de solo, agrupando-as por tipo de solo, teor de argila, material de origem ou outro atributo que influencie significativamente no teor total de As (FADIGAS et al., 2006; BRECKENRIDGE & CROCKETT, 1995). Sendo assim, as amostras de solo da pedoteca do IAC foram separadas em função do tipo de rocha quanto à origem, porém para esta avaliação foram usadas apenas as

informações dos perfis desenvolvidos “in situ” ou perfis autóctones. A média da concentração de base, para as rochas ígneas foi de 1,50 mg kg^{-1}, metamórficas 1,27 mg kg^{-1} e sedimentares 1,46 mg kg^{-1}, sendo estatisticamente iguais pelo teste t (Student) (Tabela 9). Este resultado difere daqueles encontrados na literatura, onde as maiores concentrações de As foram observadas em solos de origem metamórfica, seguida das rochas sedimentares e ígneas (ZHANG, 2006; GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO, 2003; SMEDLEY & KININNBURGH, 2002; URE AND BERROW, 1982).

Tabela 9- Concentração de base de As em função do tipo de rocha quanto à origem.

Tipo de rocha quanto a origem	n[(1)]	Média	Faixa	CV(%)[(2)]
		----------mg kg^{-1}----------		
Ígnea	14	1,50a†	< LQ – 2,01	25,0
Metamórfica	12	1,27a	< LQ – 2,48	47,9
Sedimentar	32	1,46a	< LQ – 3,99	63,9

†Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença significativa com $\alpha < 0,05$ usando o teste t (Student). [(1)]: número de amostras; [(2)]: coeficiente de variação.

O coeficiente de variação das amostras de solo de origem ígnea foi menor que aqueles observados para as amostras de solo de outra origem **(**Tabela 9), mostrando que as rochas ígneas são mais homogêneas. Como as rochas ígneas são de origem vulcânica, o teor total de As nesse tipo de rocha depende única e exclusivamente do teor desse elemento no magma e na água de formação da rocha (URE AND BERROW, 1982). Entretanto, nas rochas do tipo metamórficas e sedimentares, ocorre uma maior mistura de vários tipos de materiais rochosos e retrabalhamento destes pelo processo de metamorfismo, podendo aumentar a variabilidade do teor total de As em solos oriundo destes tipos de rocha (BOYLE E JONASSON, 1973).

A tabela 10 mostra as concentrações de base de cada material de origem em ordem crescente. Observando o resultado do teste t (Student) aplicado as médias, houve diferenças entre os materiais de origem, formando três grupos de amostras quanto à concentração de base de As. O grupo com a menor média formado pelas amostras originadas de sedimentos aluvionais, um grupo intermediário formado por amostras de solo originadas de sedimentos marinhos, colúvio de basalto, siltito e anfibolito e o grupo com as maiores concentrações de base composto por amostras de solo provenientes de recobrimento coluvial, tinguatíto, argilito, migmatito, sedimentos inconsolidados, pedissedimentos recentes, granito, arenito, basalto, gnaisse e pelito (Tabela 10). O material de origem é tido como um fator de grande influência na concentração de base

de As (ZHANG, 2006; GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO, 2003; SMEDLEY & KININNBURGH, 2002; URE AND BERROW, 1982), porém, neste trabalho não foi observado diferenças estatísticas muito relevantes entre as médias da concentração de base de cada material de origem.

Tabela 10 - Concentração de base de As em função do material de origem.

Material de Origem	n[(1)]	Média	Faixa	Teste t †
		----------mg kg^{-1}----------		
Sedimentos aluviais	6	0,83	< LQ - 0,9	b
Sedimentos marinho	2	0,97	< LQ - 1,13	ba
Colúvio de Basalto	2	1,00	0,85 - 1,14	ba
Siltito	2	1,01	< LQ - 1,21	ba
Anfibolito	4	1,05	< LQ - 1,74	ba
Recobrimento coluvial	2	1,18	1,09 - 1,27	a
Tinguaíto	2	1,23	1,18 - 1,28	a
Argilito	2	1,32	1,12-1,51	a
Migmatito	2	1,34	1,15 - 1,53	a
Sedimentos inconsolidados	4	1,34	< LQ - 1,93	a
Pedissedimentos recentes	2	1,41	1,16 - 1,66	a
Granito	4	1,52	1,05 - 1,98	a
Arenito	14	1,53	< LQ - 3.99	a
Basalto	6	1,58	<LQ - 2,01	a
Gnaisse	2	1,65	<LQ - 2,48	a
Pelito	2	2,05	1,30 - 2,08	a

†Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença significativa com $\alpha < 0,05$ usando o teste t (Student); [(1)]: número de amostras.

A classificação dos solos ao nível de ordem é uma forma de agrupar solos com características comuns entre si. Então, para diminuir a influência da variabilidade do solo na concentração de base de As, CHEN et al. (2002) sugerem que esta concentração deva ser obtida para cada ordem de solo. Separando as amostras de solos em função das ordens foram encontrados três grupos quanto ao valor da concentração de base de As (Tabela 11). O grupo de amostras com a menor concentração de base de As composto pelas ordens Espodossolo, um intermediário formado por Gleissolo, Neossolo e Chernossolo e o grupo com as maiores concentrações de base de As, composto pelas ordens Argissolo, Latossolo, Plintossolo e Cambissolo (Tabela 11).

Dentre os atributos tipo de rocha quanto à origem, material de origem e ordem de solo, apenas o atributo tipo de rocha quanto à origem não diferiu significativamente para as concentrações de base de As (Tabelas 9, 10 e 11). Isto mostra que a separação de amostras base levando em consideração a classificação do solo poderia ser uma maneira eficiente na diminuição da variabilidade, mas para isto, deve se separar as

amostras em mais níveis categóricos de classificação. Neste trabalho, optou-se por estabelecer uma concentração de base de As apenas ao nível categórico de primeira ordem categórica de classificação, o ideal seria avaliar a concentração de base de As em mais níveis categóricos, porém, isto exigiria um maior número de amostras dentro de cada nível categórico.

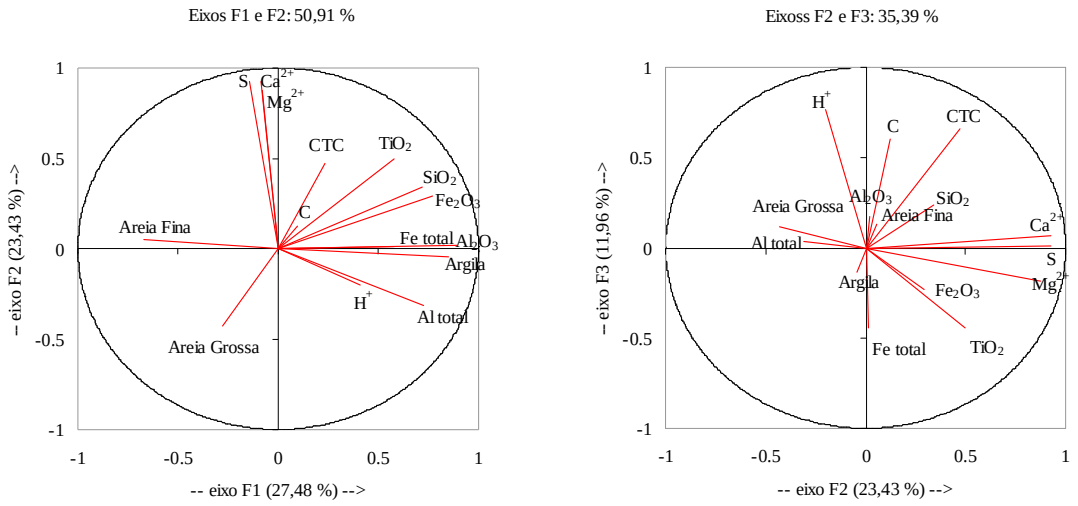
Tabela 11- Concentração de base de As em função da classe de solo em nível de ordem.

Ordem	n[(1)]	Média	Faixa
		----------mg kg^{-1}----------	
Espodossolo	2	0,81b†	< LQ‡
Gleissolo	6	0,87ba	< LQ – 1,13
Chernossolo	2	1,00ba	0,85 – 1,14
Neossolo	10	1,04ba	< LQ – 1,98
Argissolo	14	1,28 a	< LQ – 2,48
Latossolo	16	1,49 a	< LQ – 2,80
Plintossolo	2	1,88 a	1,73 – 2,02
Cambissolo	6	2,19 a	< LQ – 3,99

†Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença significativa com $\alpha < 0,05$ usando o teste t (Student). ‡ Limite de quantificação (LQ) = 0,81 mg kg^{-1}; [(1)] número de amostras.

Como visto anteriormente, a concentração de base de As variou significativamente entre os diferentes materiais de origem e entre as ordens de solo e, portanto, alguns atributos do solo influenciam positiva ou negativamente. Dentre os diversos atributos disponíveis fez-se uma seleção usando a análise de componentes principais (ACP). Os atributos avaliados foram: concentração de base de As (mg kg^{-1}); bases trocáveis, Ca^{2+}, Mg^{2+} ($cmol_c$ kg^{-1}); S (soma das bases trocáveis); CTC ($cmol_c$ kg^{-1}), alumínio trocável; hidrogênio extraível, H^+ ($cmol_c$ kg^{-1}); carbono orgânico, C (mg kg^{-1}), óxidos de Si, Al, Fe e Ti (g kg^{-1}); Fe e Al totais (g kg^{-1}); argila, silte e areia fina (g kg^{-1}).

O gráfico da ACP (Figura 5) mostra o grau de correlação entre os atributos por meio da aproximação dos vetores, evidenciando também o peso da componente principal sobre os eixos F1 e F2. Sendo o gráfico uma figura bidimensional e a análise multivariada de dimensão múltipla, a ação de rotacionar os eixos ajuda na visualização da real localização dos vetores.



a) b)

Figura 5 – Análise de componentes principais contendo todas as variáveis. a) eixos F1 e F2 e b) F2 e F3.

Analisando a Figura 5a verifica-se que os vetores dos atributos S, Ca^{2+} e Mg^{2+} estão quase sobrepostos, significando que esses atributos estão associados. Ainda nesta figura, o vetor Fe total está muito próximo aos vetores Al_2O_3 e argila e o vetor Fe_2O_3 e SiO_2 aparecem associados. Rotacionando o eixo do gráfico (Figura 5b) observa-se que apenas os atributos S, Ca^{2+}, Mg^{2+} mantiveram a associação, os demais aparecem mais distantes. Com base nisto, os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram eliminados, optando-se por usar apenas a soma de bases (S). Logo, as variáveis selecionadas e analisadas foram: S ($cmol_c\ kg^{-1}$); CTC ($cmol_c\ kg^{-1}$); H^+ ($cmol_c\ kg^{-1}$); carbono orgânico, C ($mg\ kg^{-1}$); argila, areia fina, areia grossa ($g\ kg^{-1}$) e Fe e Al totais ($g\ kg^{-1}$); Fe_2O_3, Al_2O_2, SiO_2, TiO_2 ($g\ kg^{-1}$) (Tabela 13).

Considerando todas as 58 amostras de solo da Pedoteca como um único grupo verifica-se que a concentração de base de As correlacionou-se significativa e positivamente com areia grossa, argila, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Al total e Fe total e negativamente com a soma de bases (S), contudo, os coeficientes de correlação foram baixos (Tabela 12). A correlação positiva da argila, Fe total e Fe_2O_3, com a concentração de base de As foi também observada em outros trabalhos (SOLONEN & KORKKA-NIEMI, 2007; ZHANG, 2006; CHEN et al., 2002). Provavelmente, a correlação positiva aqui encontrada para a concentração de base de As deve-se ao fato deste se ligar fortemente ao Fe_2O_3, Al_2O_3 e argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita, sendo esses atributos fatores responsáveis pela adsorção e conseqüente permanência do

As no solo (SMEDLEY & KININNURGH, 2002; CHEN et al., 2002; BOYLE & JONASSON, 1973). Porém, GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO (2003) não encontraram correlação entre o teor de As e o teor de argila em solos classificados como Cambissolos, Vertissolos e Luvissolos, que são pouco intemperizados quando comparados com os Latossolos. A única correlação encontrada por esses autores foi para o material de origem. Isto seria de se esperar, uma vez que, o teor dos atributos como os óxidos e argilominerias 1:1 é baixo nesses solos, sendo pequena a quantidade de sítios adsortivos com alta energia de ligação com As, portanto neste caso, o material de origem seria o principal atributo associado com a concentração de base de As.

Tabela 12 – Matriz de coeficientes de correlação de Pearson dos atributos do solo analisados dentre as 58 amostras de solo da Pedoteca do IAC.

	As	Areia Grossa	Areia Fina	Argila	S	H^+	CTC	C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Al_{total}	Fe_{total}
As	1,00													
Areia Grossa	0,28*	1,00												
Areia Fina	-0,21	0,22	1,00											
Argila	0,30*	-0,52*	-0,81*	1,00										
S	-0,38*	-0,33*	-0,08	0,05	1,00									
H+	0,20	-0,15	-0,23	0,37*	0,02	1,00								
CTC	-0,02	-0,31*	-0,29*	0,32*	0,65*	0,61*	1,00							
C	0,01	-0,21	-0,09	0,16	0,31*	0,58*	0,55*	1,00						
SiO_2	0,27*	-0,40*	-0,36*	0,59*	0,19	0,39*	0,48*	0,25	1,00					
Al_2O_3	0,35*	-0,32*	-0,58*	0,76*	0,02	0,54*	0,40*	0,19	0,83*	1,00				
Fe_2O_3	0,40*	-0,27*	-0,42*	0,60*	0,23	0,19	0,32*	0,20	0,75*	0,75*	1,00			
TiO_2	0,21	-0,39*	-0,42*	0,56*	0,39*	-0,04	0,26*	0,22	0,59*	0,52*	0,86*	1,00		
Al_{total}	0,28*	-0,32*	-0,55*	0,67*	-0,04	0,55*	0,29*	0,24	0,43*	0,68*	0,47*	0,31*	1,00	
Fe_{total}	0,29*	-0,41*	-0,41*	0,56*	0,18	0,20	0,20	0,12	0,26	0,38*	0,56*	0,53*	0,61*	1,00

* Valores significativos a 0,05.

S: soma das bases trocáveis; CTC efetiva: capacidade de troca de cátions; H^+: hidrogênio extraível; C: carbono orgânico.

Tabela 13– Concentração de base de As e os atributos do solo incluídos na correlação (Continua).

Perfil	As	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	S	H^+	CTC	C	$Si O_2$	$Al_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	$Ti O_2$	Al	Fe
	($mg\ kg^{-1}$)	----------$g\ kg^{-1}$----------				----------$cmo_c\ kg^{-1}$----------			----------$g\ kg^{-1}$----------						
1418a	1,05	190	130	390	300	5,76	4,3	10,26	28	171,7	117,2	53,3	18,7	6,4	12,1
1418b	1,4	70	70	300	570	30	0,6	30,8	3	305	204	70	19	9,2	23,0
1299a	2,02	160	180	70	590	0,69	11,9	15,59	48	142	148	54	13	17,0	9,6
1299b	1,73	150	90	30	730	0,32	2,7	4,22	7	240	175	72	16	23,9	14,3
1542a	1,83	230	260	170	340	7,89	0,4	8,29	35	51	59	110	53	6,1	42,2
1542b	1,73	150	200	100	550	3,27	1,4	4,87	5	142	104	86	43	11,1	64,0
1543a	0,78	500	120	150	230	5,46	3,3	8,86	24	8	48	32	33	3,3	11,8
1543b	0,58	140	130	150	580	7,92	1,3	9,22	8	141	146	34	46	6,0	0,2
1109a	2,01	62	198	210	530	4	7,2	11,2	17,1	124,8	253	271,9	61,3	34,0	81,3
1109b	1,68	47	191	205	550	1,33	2,15	3,48	2,9	120,1	290,7	285,1	69,6	43,8	94,7
1345a	1,14	60	140	450	350	18,2	1,6	19,9	28	185	77	236	66	10,5	49,8
1345b	0,85	40	110	370	480	32,26	1,9	34,16	4	290	99	180	59	16,7	43,1
1011a	1,64	259	304	154	283	3,96	14,75	20,26	30,9	98,6	178	45,2	8,1	33,6	9,9
1011b	1,98	180	300	169	351	0,67	6	8,67	10,8	104,7	215,5	96,7	7,9	43,9	14,4
1032a	1,09	205	370	145	280	2,55	10,15	14,8	29	137	121	36	4,5	8,6	4,8
1032b	1,27	200	340	140	320	0,13	7,55	9,63	6,2	165	174	43	6	15,6	7,2
1064a	2,48	245	200	180	375	2,5	6,9	10,3	16,7	198,4	177,3	75,4	7,9	8,6	27,7
1064b	0,64	175	175	195	455	0,73	3	5,08	7,1	163,8	220,5	96	9,5	10,3	29,0
1413a	1,18	100	160	290	450	4,98	5,2	10,18	21	147	123	159	63	26,6	46,4
1413b	1,28	50	110	230	610	3,79	3,8	7,69	12	178	160	153	54	37,1	53,2
1447a	1,41	50	170	240	540	2,44	2,5	5,14	9	173	172	252	93	22,7	83,1
1447b	0,45	20	80	260	640	0,48	2,9	3,58	5	0	0	0	0	30,1	80,9
1062a	0,59	0	60	160	780	3,34	14,65	22,74	30	390,4	312,1	25,1	9,7	29,4	10,4
1062b	0,39	0	50	145	805	2,76	10,4	18,16	14	358,4	328,4	35,5	11,4	40,8	18,2
1021a	0,4	185	295	280	240	12,2	10,65	22,85	31,8	142,8	167,3	71,5	11,2	28,9	35,4
1021b	0,82	140	245	175	440	7,77	7,1	14,87	8,9	193,6	217,5	93,8	13,7	41,3	51,8

Tabela 13– Concentração de base de As e os atributos do solo incluídos na correlação (Continua).

Perfil	As	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	S	H^+	CTC	C	$Si O_2$	$Al_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	$Ti O_2$	Al	Fe
	($mg\ kg^{-1}$)	----------$g\ kg^{-1}$----------				----------$cmo_c\ kg^{-1}$----------			----------$g\ kg^{-1}$----------						
1419a	0,82	90	250	260	350	3,83	4,5	8,73	23	160	139	79	17	15,0	33,2
1419b	1,74	80	130	170	620	1,78	2,2	4,58	7	236	207	114	24	33,9	61,2
1165a	0,78	210	440	160	190	10,52	17,2	30,32	26	136,1	91,5	17,5	6,9	24,3	53,4
1165b	1,13	20	510	200	280	1,03	7,9	19,93	27,6	164,6	116,2	24,5	8,4	32,8	63,4
1559a	0,37	560	400	20	20	10,35	0,4	10,85	2	13	15	11	4	0,5	1,2
1559b	0,9	170	570	170	90	3,14	1,2	4,34	9	33	24	3	5	1,4	2,4
1475a	1,77	240	520	80	160	0,14	1,3	2,34	6	53	40	24	8	2,9	9,5
1475b	1,53	210	540	70	180	0,24	0,7	1,64	2	68	55	27	11	4,3	12,5
1031a	1,66	175	230	145	450	0,42	13,2	17,12	32,4	158	222	75	12	30,5	21,0
1031b	1,16	115	195	95	595	0,23	4,4	4,63	5	188	279	88	14,9	41,9	28,0
1486a	0,5	40	750	110	100	2,21	0,7	2,91	6	39	30	16	10	4,1	8,3
1486b	0,44	30	550	140	280	3,92	0,8	4,72	4	108	67	33	15	21,8	14,6
1412a	1,15	370	50	150	430	0,52	4,9	6,52	19	120	161	46	16	69,6	20,7
1412b	1,53	250	90	130	530	0,13	2,1	2,43	7	159	202	55	15	40,1	13,7
1410a	0,23	20	640	190	150	3,32	1,8	5,32	100	57	38	33	18	6,0	11,7
1410b	0,52	20	540	200	240	3,44	1,7	5,54	60	92	64	44	23	13,4	14,8
1146a	3,75	500	260	20	220	0,23	5,4	7,53	18,8	39,9	74,9	18	2,6	23,9	16,1
1146b	3,99	490	200	40	270	0,08	4,1	5,18	8	62,8	108	27	4,1	25,9	22,3
1395a	1,51	270	170	120	440	0,79	3,2	4,99	12	177	130	47	20	20,2	37,1
1395b	1,12	190	160	150	500	1,08	2,4	3,58	4	128	153	107	23	12,8	29,1
1339a	0,61	350	610	0	40	0,22	1,2	1,82	4	10	12	4	1	1,4	2,4
1339b	0,58	360	570	0	70	0,2	0,7	1,2	2	16	18	7	2	2,6	3,0
1298a	1,82	90	220	220	440	0,8	7,4	10,8	30	150	103	38	12	7,6	19,6

Tabela 13 – Concentração de base de As e os atributos do solo incluídos na correlação (Continuação).

Perfil	As	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	S	H^+	CTC	C	$Si O_2$	$Al_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	$Ti O_2$	Al	Fe
	($mg\ kg^{-1}$)	----------$g\ kg^{-1}$----------				----------$cmo_c\ kg^{-1}$----------			----------$g\ kg^{-1}$----------						
1298b	1,93	110	200	210	480	0,02	3	4,92	5	205	166	53	16	4,9	12,8
1399a	1.21	100	740	70	90	1.34	3	4.84	5	34	26	10	4	7.0	9.0
1399b	0.62	60	590	60	290	3.72	3.6	9.72	5	128	89	32	8	2.7	3.9
1385a	2.8	310	410	20	260	1.56	4.6	7.16	12	63	83	29	8	12.4	14.2
1385b	1.3	280	410	0	310	0.52	2.9	4.52	8	82	89	39	11	12.1	12.9
1381a	0.5	220	660	20	100	6.79	2.5	10.09	12	42	28	5	2	2.0	1.1
1381b	0.39	200	660	20	120	9.08	2.9	12.08	16	49	28	7	3	2.8	1.3
1383a	0.97	510	430	0	60	0.42	0.8	1.52	4	14	26	7	2	1.4	3.1
1383b	0.65	480	420	20	80	0.12	1.3	1.72	2	35	36	12	2	2.3	3.7

S: soma das bases trocáveis; CTC efetiva: capacidade de troca de cátions; Al^{3+}: alumínio trocável; H^+ : hidrogênio extraível; C: carbono orgânico.

Para avaliar se em solos mais intemperizados os atributos argila e óxidos estão associados ao teor de As foi formado um grupo de amostras somente com solos menos intemperizados sendo estes os Cambissolos, Gleissolos, Neossolos Flúvicos e Litólicos (Tabela 14). Assim, como no trabalho de GARCIA-SANCHES & ALVAREZ-AYUSO (2003), no grupo de solos menos intemperizados não houve correlação significativa entre a concentração de base de As e teor de argila (Tabela 14), portanto, este resultado fornece mais fundamento de que o material de origem pode ser o atributo de maior influência na concentração de base de solos menos intemperizados.

Tabela 14 – Matriz de coeficientes de correlação de Pearson dos atributos do solo analisados no grupo de 18 amostras da Pedoteca do IAC formado por solos das ordens dos Cambissolos, Gleissolos, Neossolos Flúvicos e Litólicos.

	As	Areia Grossa	Areia Fina	Argila	S	H+	CTC	C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Al_{total}	Fe_{total}
As	1,00													
Areia Grossa	0,44	1,00												
Areia Fina	-0,01	0,20	1,00											
Argila	0,08	-0,59*	-0,79*	1,00										
S	-0,74*	-0,09	0,07	-0,19	1,00									
H+	0,21	-0,26	-0,32	0,49*	0,04	1,00								
CTC	-0,23	-0,21	-0,27	0,29	0,51*	0,77*	1,00							
C	-0,23	-0,46	0,17	0,10	0,22	0,38	0,18	1,00						
SiO2	-0,02	-0,74*	-0,35	0,79*	-0,12	0,60*	0,44	0,19	1,00					
Al_2O_3	0,09	-0,49*	-0,67*	0,88*	-0,10	0,69*	0,51*	0,03	0,83*	1,00				
Fe_2O_3	0,05	-0,20	-0,22	0,50*	-0,09	0,36	0,21	0,20	0,44	0,60*	1,00			
TiO_2	-0,44	-0,36	-0,25	0,39	0,26	-0,18	-0,07	0,28	0,14	0,14	0,44	1,00		
Al_{total}	0,24	-0,27	-0,24	0,49*	-0,03	0,79*	0,56*	0,25	0,62*	0,76*	0,54*	-0,22	1,00	
Fe_{total}	0,15	-0,18	0,16	0,12	-0,04	0,65*	0,49*	0,33	0,39	0,28	0,36	-0,15	0,64*	1,00

***** Valores significativos a 0,05.
S: soma das bases trocáveis; CTC efetiva: capacidade de troca de cátions; H^+: hidrogênio extraível; C: carbono orgânico.

Além do material de origem, a litologia é outro atributo que pode ajudar a explicar a concentração de base de As. Por exemplo, o perfil 1410 classificado como Cambissolo, apresenta os teores de As total de 0,23 mg kg^{-1} (superficial) e 0,52 mg kg^{-1}, (subsuperfície) menores que os teores determinados nas amostras do perfil 1146 (3,75 mg kg^{-1} (superficial) e 3,99 mg kg^{-1} (subsuperfície) (Tabela 13). Apesar dos dois perfis terem o arenito como material de origem, o perfil 1146 é oriundo de arenito da formação Furnas do período Devoniano, enquanto a litologia do perfil 1410 é o arenito da formação Adamantina (IPT, 1981). O perfil 1146 está situado em uma região onde

existe um afloramento rochoso da formação Furnas e esta formação tem como característica importante o ambiente paleográfico marinho. Isto sugere que as maiores concentrações de As neste perfil sejam devido à formação marinha, pois, solos com esse tipo de formação tendem a possuir maiores concentrações de As (SMEDLEY & KININNBURGH, 2002).

Uma vez definida a separação das amostras quanto ao grau de intemperismo, uma nova matriz de correlação foi obtida com o grupo das amostras de solo mais intemperizados, para analisar o quanto realmente cada atributo está associado com a concentração de base de As (Tabela 15). As correlações entre a concentração de base de As e os atributos argila, Fe e Al total e os óxidos de Fe, Al, Si e Ti tiveram um aumento no valor do coeficiente de correlação (Tabela 15), o que fundamenta a idéia que a separação das amostras de solos pelo grau de intemperismo, aumenta a homogeneidade dos grupos mais intemperizados. Além disso, verificou-se que a concentração de base de As de amostras de solo mais intemperizados está mais associada com os atributos argila, Fe e Al total e os óxidos de Fe, Al, Si e Ti. A areia fina correlacionou-se negativamente com o teor total de As (Tabela 15).

Tabela 15 – Coeficientes de correlação de Pearson entre atributos do solo analisados em amostras de solo da Pedoteca do IAC e a concentração de base de As divida em três grupos de amostras.

Atributos	Todas as amostras n=58	Grupo de solos mais intemperizados n=40	Grupo de solos menos intemperizados n=18
As	1,00	1,00	1,00
Areia Grossa	0,28*	0,10	0,44
Areia Fina	-0,21	-0,36*	-0,01
Argila	0,30*	0,47*	0,08
S	-0,38*	-0,07	-0,74*
H+	0,20	0,31	0,20
CTC	-0,02	0,17	-0,23
C	0,01	0,29	-0,23
SiO2	0,27*	0,48*	-0,02
Al2O3	0,35*	0,57*	0,09
Fe2O3	0,40*	0,58*	0,05
TiO2	0,21	0,51*	-0,44
Al total	0,28*	0,35*	0,24
Fe total	0,29*	0,37*	0,15

***** Valores significativos a 0,05.
S: soma das bases trocáveis; CTC efetiva: capacidade de troca de cátions; H^+: hidrogênio extraível; C: carbono orgânico.

Uma vez observada à existência de correlação significativa entre a concentração de base de As e alguns atributos do solo, as amostras de solos mais intemperizados (Tabela 15) foram separadas pela classe textural, formando quatro grupos: arenoso, textura média, argiloso e muito argiloso. Na tabela 16 verifica-se que o valor de R^2 foi baixo (0,52) quando todas as amostras foram incluídas na regressão linear múltipla. A divisão da amostras de solos em diferentes classes texturais aumentou o valor de R^2(> 0,91), exceção para o grupo de solos argilosos, sugerindo maior homogeneidade dentro de cada grupo.

Para o grupo de solos argilosos a homogeneidade foi encontrada somente quando este foi subdivido em função do teor de óxido de ferro (Tabela 16), formando três subgrupos: hipoférrico (< 80 g $kg^{-1}Fe_2O_3$), mesoférrico (80 a < 180 g $kg^{-1}Fe_2O$) e férrico (180 a 360 g $kg^{-1}Fe_2O$).

Tabela 16- Equações e R^2 obtidas por meio de regressão linear múltipla para cada grupo ou subgrupo formados a partir das amostras mais intemperizadas de solo.

Equação	R^2	n[(1)]
Todas as amostras		
$logAs = -0,85 + 0,20*logFe_2O_3 + 2,26*10^{-2}*\sqrt{AG} + 1,48*10^{-2}*\sqrt{Arg}$	0,52	40
Arenoso		
$logAs = -8,24 + 0,47*\sqrt{Fe_{total}} + 8,21*10^{-2}*\sqrt{Arg} + 0,49*C + 1,99*logAF$	0,95	10
Textura média		
$logAs = 3,7*10^{-2} + 4,95*10^{-2}*\sqrt{AG} -0,31*logSiO_2$	0,91	8
Argiloso		
$logAs = -3,29 + 2,76*10^{-2}*\sqrt{AG} + 6,00*10^{-2}*\sqrt{Arg} + 0,28*C + 0,51*logSiO_2 + 5,93*10^{-2}*\sqrt{Fe_{total}}$	0,43	18
Argiloso hipoférrico		
$logAs = 0,69 + 8,43*10^{-2}*\sqrt{Arg} -0,57*logFe_2O_3 –1,62*logTiO_2 + 0,14*\sqrt{Fe_{total}}$	0,98	8
Argiloso mesoférrico		
$logAs = -2,59 + 0,12*\sqrt{Arg} + 0,12*lnS$	0,96	5
Argiloso férrico		
$logAs = -2,85 + 1,35*logAF$	0,97	5
Muito argiloso		
$logAs = -0,35+ 4,07*10^{-2}*\sqrt{Al_2O_3}$	0,98	4

(1): número de amostras;
AG: areia grossa; Arg: argila; AF: areia fina; C: carbono orgânico; S: soma de bases.

A análise de regressão múltipla testou a dependência da concentração de base de As em função de alguns atributos do solo. O resultado desta análise mostrou que o critério de separação dos grupos em função da classe textural e do teor de Fe_2O_3 para as

amostras classificadas como argilosas foi eficiente, pois os valores obtidos de R^2 foram altos. Em cada grupo houve variação quanto ao atributo e o peso de cada atributo na equação (Tabela 17).

Tabela 17 – Contribuição de cada variável na concentração de base de As em amostras separadas por classe textural e teor de Fe_2O_3.

Grupo	Variável	Contribuição (%)
Arenosos	Fe total	58,66
	Areia Grossa	19,04
	Carbono orgânico	11,32
	Areia Fina	6,28
Textura média	Areia Grossa	85,81
	SiO_2	4,97
Argiloso hipoférrico	TiO_2	48,95
	Argila	24,28
	Fe total	15,21
	Fe_2O_3	9,845
Argiloso mesoférrico	TiO2	53,67
	Argila + Soma de bases	95,77
Argiloso férrico	Areia Fina	96,93
Muito argiloso	Al_2O_3	97,49

Uma vez separadas as amostras em grupos homogêneos, foi calculada a média e o terceiro quartil de cada grupo (Tabela 18). Estes valores foram comparados entre si e com o valor estabelecido pela CETESB como valor de referência de qualidade. Analisando inicialmente as médias da tabela 18, a maior média foi encontrada nos solos argilosos hipoférrico (1,57 mg kg^{-1}) e a menor nos solos arenosos. A diferença entre a média da concentração de base nos grupos e a média para todas as amostras foi pequena, não diferindo estatisticamente. Isto sugere que as amostras avaliadas são homogêneas quanto a concentração de base de As e que para estas amostras a avaliação da concentração de base de As não precisa ser feita levando em consideração a variação textural e/ou teor de Fe_2O_3.

Como visto anteriormente, a concentração de base de As fundamenta a legislação, estabelecendo o valor de referência de qualidade do solo. Este trabalho sugere que o valor de referência da qualidade do solo seja o do valor terceiro quartil, pois este exclui possíveis outliers e que o conjunto de amostras seja composto por todas as amostras (superficial, subsuperficial e as amostras do vale do Ribeira da unidade

Piririca). Logo, o valor sugerido como de referência de qualidade do solo é 1,74 mg kg^{-1} As total, menor que o estabelecido pela CETESB de 3,5 mg kg^{-1} As.

Tabela 18 - Comparação de valores médios obtidos nos grupos com a média obtida por todas as amostras da pedoteca.

Grupo de solo	Média (mg kg^{-1})	n[(1)]	Teste t [(2)]
Todas as amostras	1,34	58	a
Arenoso	1,03	10	a
Textura média	1,38	8	a
Argiloso hipoférrico	1,57	8	a
Argiloso mesoférrico	1,10	5	a
Argiloso férrico	1,41	5	a
Muito argiloso	1,34	4	a
Menos intemperizados	1,50	18	a

[(1)]: número de amostras;
[(2)]: letras iguais não diferem da média obtida por todas as amostras (1,34 mg kg^{-1}) pelo teste t (Student) a 5% de probabilidade.

4.3 Influência da Adubação Fosfatada na Sorção de Arsenato

4.3.1 Sorção de arsenato em amostras de solo sem adubação fosfatada

A sorção de arsenato foi avaliada em três amostras de solos coletadas no Estado de São Paulo e que apresentavam variabilidade nos teores de argila, Fe e Al.

Nota-se que o solo que sorveu mais arsenato foi o Latossolo Vermelho Amarelo ácrico (LVA ácrico) seguido pelo Latossolo Vermelho (LV) e o Argissolo Vermelho Amarelo (PVA) (Figura 6). Ainda, nesta figura verifica-se que o efeito da dose de As foi mais pronunciada no solo LVA ácrico.

A sequência de sorção de arsenato pode ser explicada pela presença de alguns atributos do solo como tipo e quantidade de argila, teor total de Al e de Fe e teor de Fe_{DBC}, como observado no item 4.2 em que a concentração de base de As foi correlacionada positivamente com teor semitotal de Al e de Fe . O solo LVA ácrico com maiores quantidade destes atributos (Tabela 19) apresentou maior sorção de arsenato. Isto se deve ao fato do arsenato ser sorvido ao solo principalmente na fração argila, sendo que, os solos mais argilosos e siltosos têm maior superfície adsortiva do que os solos arenosos e, conseqüente, retêm maior quantidade de As (CHEN & HARRIS, 1999; BERTI & JACOBS, 1996). Além disso, em solos mais intemperizados, com cargas variáveis, como estes avaliados, a fração argila é composta por argilomineirais

do tipo 1:1 como a caulinita e os óxidos de Fe (goethita) e Al (gibbsita) (JIANG et al., 2005; ZHANG & SELIM, 2005; SMITH et al., 2002), que contribuem para o aumento da adsorção de arsenato, especialmente em solos com pH ácido (GOLDBERG & JOHNSTON, 2001). Outro fator importante que deve ter contribuído para a maior sorção de arsenato no LVA ácrico deve-se ao tipo de mineral de argila (Figura 7). Conforme LADEIRA et al. (2004), a gibssita possui maior capacidade de adsorver arsenato em comparação com a caulinita.

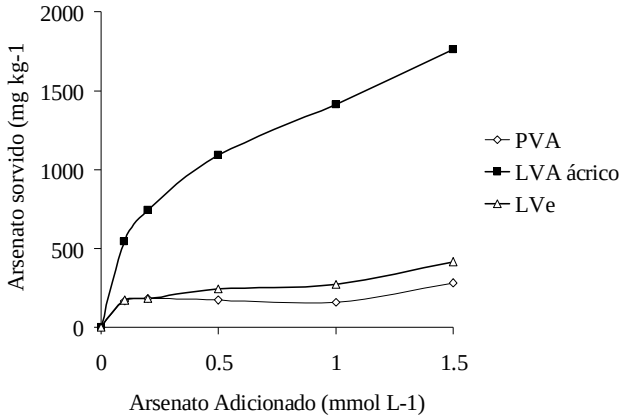


Figura 6 – Sorção de arsenato em três solos. PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; LV: Latossolo Vermelho.

A capacidade máxima de sorção de arsenato ($CMAD_{As}$) obtida pela isoterma de Langmuir apresentou a seguinte seqüência: LVA ácrico (1.666 mg kg^{-1}) > LVe (401,51 mg kg^{-1}) > PVA (184,26 mg kg^{-1}) (Tabela 20). Os valores da $CMAD_{As}$ aqui encontrados ficaram abaixo dos valores médios obtidos por Campos et al. (2007) para Latossolos (2.013 mg kg^{-1}), provavelmente, devido as variações dos atributos dos solos usado nos estudos, uma vez que, o método para avaliar a sorção foi o mesmo.

Comparando os valores de R^2 obtidos para as equações de Freundlich e Langmuir (Tabela 20) verifica-se que ambos tiveram bons ajustes para o LVA ácrico e LV. Contudo, para o PVA o ajuste foi muito melhor usando a isoterma de Langmuir.

O coeficiente *n* de Freundlich, que representa a distribuição heterogênea nos sítios de sorção para a retenção do arsenato na superfície dos solos, foi menor que 1 para todos os solos (Tabela 20). Isto sugere que o processo de sorção se dá, preferencialmente, em sítios específicos de sorção, com alta afinidade e energia de

sorção e posteriormente, a sorção se dá em sítios de menor energia e afinidade, mas que ainda estão disponíveis (ZHANG & SELIM, 2005).

Tabela 19 – Atributos de cada solo utilizado no experimento de sorção de arsenato**.**

Atributos	LVA ácrico	LV	PVA
areia (g kg^{-1})	413	493	292
silte (g kg^{-1})	126	89	436
argila (g kg^{-1})	461	418	272
Fe_{DBC} (g kg^{-1})	37,90	31,03	13,16
Fe_o (g kg^{-1})	4,79	3,29	3,40
Fe_{total} (g kg^{-1})	91,07	59,48	15,65
Al_{total} (g kg^{-1})	92,23	28,65	8,36
CTC_{BaCl2} ($mmol_c$ kg^{-1})	15,99	27,49	23,24
$CTC_{efetiva}$($mmol_c$ kg^{-1})	83,70	166,70	79,60
$pH_{calagem}$	5,7	5,5	5,6
Mineralogia	gibbsita	caulinita	caulinita

LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; LV: Latossolo Vermelho; LVAd: PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; Fe_{DBC}: extraído com ditionito-bicarbonato-citrato; Fe_o: extraído com oxalato de amônio; CTC_{BaCl2}:determinada pelo método direto a pH do solo utilizando $BaCl_2$; $CTC_{efetiva}$: CTC determinada pela soma de bases; $pH_{calagem}$:determinado com $CaCl_2$ após calagem e incubação.

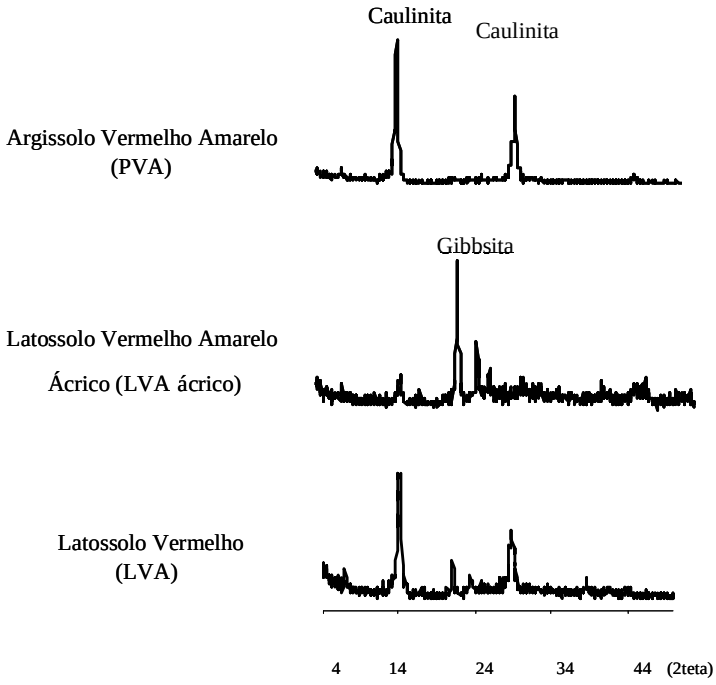


Figura 7 – Mineralogia da fração argila dos solos, obtido com difração de raio X em tubo de cobalto.

Tabela 20 – Estimativa da equação linearizada, R^2, K_F, K_L, $CMAD_{As}$ e n obtidos nas isotermas de Freundlich e de Langmuir.

Solo	Equação linearizada	R^2	K_F	n
		Freundlich		
LVA ácrico	y = 0,2989x + 2,6283	0,99	425,31 ± 24,56	0,2989
LV	y = 0,2782x + 1,9816	0,87	97,211 ± 6,37	0,2782
PVA	y = 0,0966x + 2,1369	0,26	233,02 ± 150,88	0,0966
		Langmuir		
Solo	Equação linearizada	R^2	$CMAD_{As}$	K_L
LVA ácrico	y = 0,0006x + 0,0045	0,97	1666,66 ± 0	0,133
LV	y = 0,0025x + 0,0308	0,90	401,51 ± 139,28	0,0811
PVA	y = 0,0041x + 0,031	0,85	184,262 ± 227,07	0,1322

LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; LV: Latossolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; R^2: raiz quadrada da equação linearizada; K_F e n: coeficientes da equação de Freundlich; K_L: coeficiente da equação de Langmuir e $CMAD_{As}$: capacidade máxima de sorção de arsenato, obtida pela equação de Langmuir.

O coeficiente de Freundlich (K_F), que representa a afinidade do arsenato com a superfície de sorção, foi maior para o LVA ácrico e menor para o LVe (Tabela 20 **Tabela 20**). A maior afinidade do arsenato com a superfície de sorção obtida para o LVA ácrico pode ser devido ao fato deste solo ser mais intemperizado que os demais, uma vez que ele possui pouco argilomineral, como a caulinita, e muita gibbsita que é um hidróxido de alumínio (Figura 7). Estes resultados vão ao encontro daqueles obtidos por VIOLANTE & PIGNA (2002), estudando a sorção de arsenato em minerais de argila. Eles verificaram que a sorção de arsenato em gibbsita foi quase 20 vezes maior que em caulinita, quando a variação de pH foi de 5 a 7.

A análise de correlação (Tabela 21) mostrou que os atributos que mais se associaram a $CMAD_{As}$ e o K_F nos solos estudados foram o Fe_o, Al total, CTC_{BaCl2} e Fe total, corroborando com outros estudos realizados por ZHANG & SELIM (2008, 2005), CAMPOS, et al. (2007), GAO & MUCCI (2005), DIXIT & HERING (2003) e VIOLANTE & PIGNA (2002).

Chama atenção, a grande correlação do Fe extraído por oxalato de amônio com o coeficiente K_F, que representa a afinidade dos sítios adsortivos com o arsenato, sugerindo que o arsenato possui uma maior afinidade com os sítios formados nos minerais de Fe mal cristalizados. Outro ponto observado foi a correlação do Al total na $CMAD_{As}$ (Tabela 21). O solo LVA ácrico, com maior $CMAD_{As}$ é rico em gibssita, mineral composto por Al.

Tabela 21 – Coeficiente de correlação das variáveis do solo com a $CMAD_{As}$ e o K_F.

Atributos	$CMAD_{As}$	K_F
	---------- R ----------	
Al total	0.996	0.969
Fetotal	0.932	0.862
areia	0.464	0.045
silte	-0.709	-0.553
argila	0.864	0.766
FeDBC	0.884	0.793
Feoxalato	0.993	0.999
FeDTPA	-0.557	-0.315
CTCD	-0.943	-0.983
CTCI	-0.563	-0.716
pHsolo	0.901	0.958
M.O.	-0.508	-0.677

$CMAD_{As}$: capacidade máxima de sorção de arsenato; K_F: coeficiente de Freudlich; Fe_{DBC}:extraído com ditionito-bicarbonato-citrato; Fe_o: extraído com oxalato de amônio; CTC_{BaCl2}: determinada pelo método direto a pH do solo utilizando $BaCl_2$; $CTC_{efetiva}$:determinada pela soma de bases; $pH_{calagem}$: determinado com $CaCl_2$ após calagem e incubação.

4.3.2 Sorção de arsenato em amostras de solos adubados com fosfato

Os solos apresentaram comportamentos similares quanto à porcentagem de arsenato sorvida em função da dose aplicada ao solo (Figura 8). Em proporções distintas, a porcentagem de sorção teve seu máximo na dose 0,1 mmol L^{-1} de As e depois essa porcentagem diminuiu. No LVA ácrico a porcentagem de sorção foi mais alta que nos demais, chegando próximo a 80% na dose 0,1 mmol L^{-1} de As. Ainda nesta figura, não foi observado à supressão da sorção de arsenato na presença de fosfato.

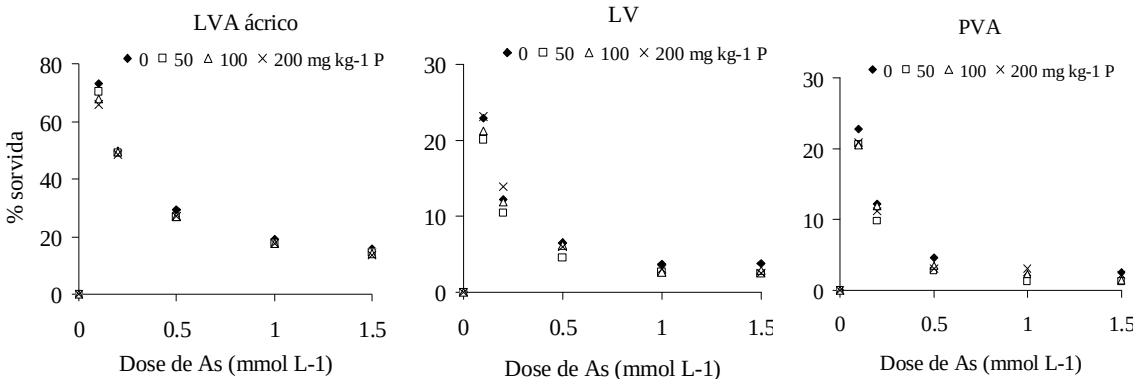


Figura 8 – Porcentagem de arsenato sorvida aos solos em função da dose de As aplicada. a) LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; b) LV: Latossolo Vermelho:c) PVA: Argissolo Vermelho Amarelo.

A maior sorção de arsenato, independente da quantidade de P presente no solo, foi no LVA ácrico (Figura 9). A maior quantidade de arsenato sorvida pelo LVA ácrico deve-se provavelmente a sua fração argila ser composta principalmente pela gibbsita(Figura 7) e pela maior quantidade de argila, Fe e Al totais, Fe_o e Fe_{DBC} (Tabela 19).

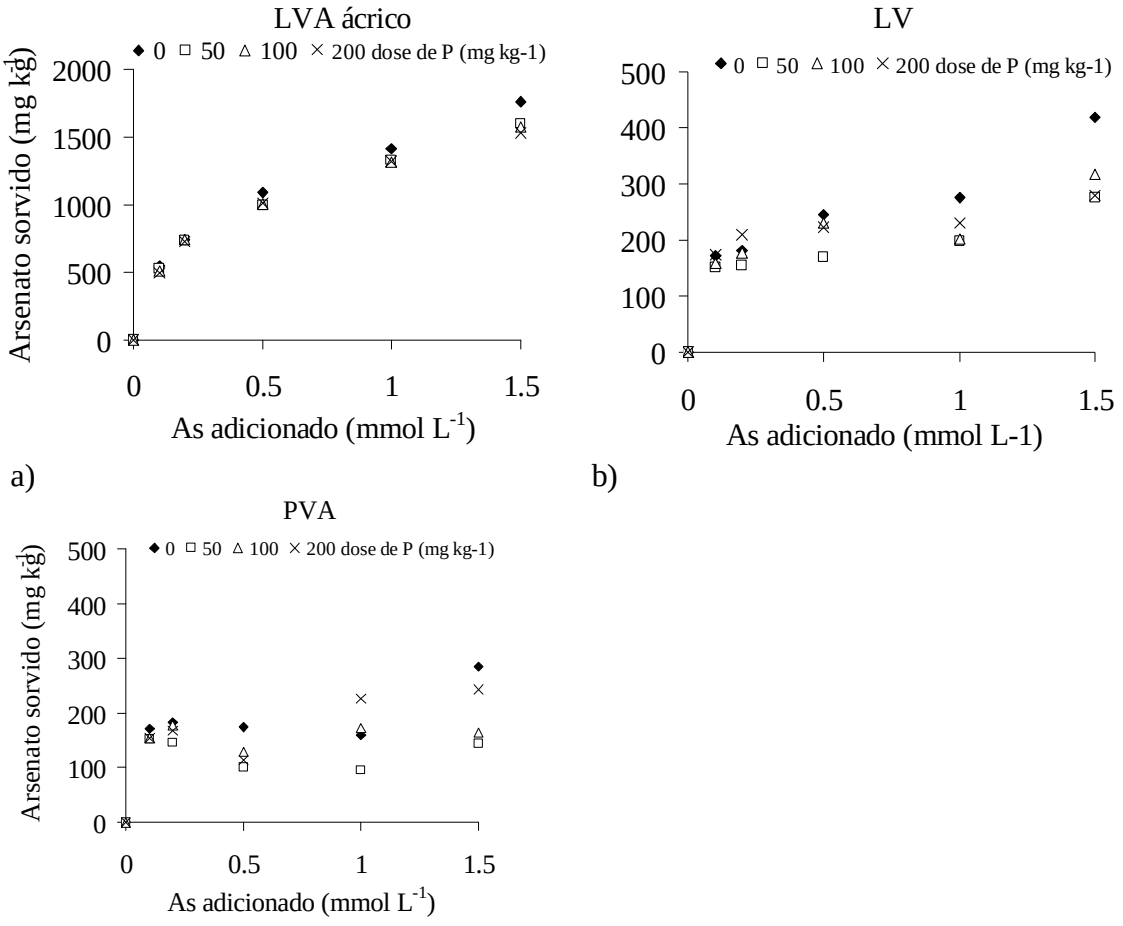


Figura 9 – Sorção de arsenato em solos adubados com fosfato. a) LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; b) LV: Latossolo Vermelho:c) PVA: Argissolo Vermelho Amarelo.

A adubação fosfatada não alterou a $CMAD_{As}$ no LVA ácrico, se mantendo praticamente constante nas diferentes doses de fosfato (Tabela 22). Isto, provavelmente deve ser devido à maior quantidade de sítios de adsorção presentes nesse solo, não evidenciando o efeito supressivo do fosfato. Contudo, no LV a $CMAD_{As}$ parece diminuir na primeira dose de fosfato mantendo-se constantes nas seguintes, sugerindo a ocorrência de supressão da sorção do arsenato, porém, não é possível afirmar que haja a supressão, uma vez que, o desvio padrão foi alto. O PVA apresentou os menores valores

de $CMAD_{As}$ e não foi observado efeito supressivo do fosfato, os valores variam entre as doses de P, mas não foi observada uma tendência de supressão na sorção.

Tabela 22 - Estimativa do R^2, $CMAD_{As}$ e K_L obtidos nas isotermas de Langmuir em cada solo e nas quatro doses de P de cada solo e entre os solos.

Dose de P (mg kg^{-1})	Equação linearizada	R^2	$CMAD_{As}$	K_L
		LVA ácrico		
0	y = 0,0006x + 0,0045	0,965	1666,66 ± 0	0,133
50	y = 0,0006x + 0,0046	0,971	1458.33 ± 294.63	0,130
100	y = 0,0006x + 0,0046	0,973	1666,667 ± 0	0,130
200	y = 0,0006x + 0,0045	0,980	1547.62 ± 168.36	0,133
		LVe		
0	y = 0,0025x + 0,0308	0,901	401.52 ± 139.279	0,081
50	y = 0,0038x + 0,0333	0,938	263,16 ± 9.8	0,114
100	y = 0,0034x + 0,0261	0,907	287.27 ± 98.82	0,130
200	y = 0,0037x + 0,0156	0,983	270.453 ± 105.182	0,237
		PVA		
0	y = 0,0041x + 0,031	0,851	184.26 ± 227.07	0,132
50	y = 0,0078x + 0,0255	0,920	104.92 ± 79.724	0,305
100	y = 0,006x + 0,0099	0,989	159.174 ± 157.11	0,606
200	y = 0,004x + 0,0378	0,890	244.898 ± 57.723	0,105

LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; LV: Latossolo Vermelho ; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; R^2: raiz quadrada da equação linearizada; K_L: coeficiente da equação de Langmuir e $CMAD_{As}$: capacidade máxima de sorção de arsenato.

O K_F da isoterma de Freundlich (Tabela 23) mostrou que a adubação fosfatada não afetou fortemente a afinidade dos sítios de sorção com o arsenato. Em geral, os valores de K_F não variaram muito entre as doses de arsenato de cada solo. A variação foi observada apenas entre os solos.

Com base nos resultados obtidos supõe-se que a adição de arsenato em solos mais intemperizados, ricos em óxidos de Fe e Al e que recebem adubação fosfatada, provavelmente terão a maior parte do arsenato retida ao solo havendo pouca disponibilidade às plantas.

Tabela 23 - Estimativa do R^2, K_F e n obtidos nas isotermas de Freundlich.

Dose de P (mg kg^{-1})	Equação linearizada	R^2	K_F	n
		LVA ácrico		
0	y = 0,2989x + 2,6283	0,989	425,32 ± 24,57	0,298
50	y = 0,2871x + 2,6133	0,992	406,264 ± 3,57	0,287
100	y = 0,2959x + 2,5956	0,995	394,23 ± 2,25	0,295
200	y = 0,3055x + 2,5753	0,998	445,65 ± 91,71	0,305
		LVe		
0	y = 0,2782x + 1,9816	0,870	97,2114 ± 6,37	0,278
50	y = 0,1805x + 2,0017	0,771	102,26 ± 12,03	0,180
100	y = 0,1914x + 2,0418	0,733	112,99 ± 10,23	0,191
200	y = 0,1334x + 2,1476	0,883	144,773 ± 13,44	0,133
		PVA		
0	y = 0,0966x + 2,1369	0,255	233,02 ±150,88	0,096
50	y = -0,0956x + 2,2388	0,257	79,293 ± 108,98	0,095
100	y = 0,0079x + 2,1892	0,006	211,80 ± 117,46	0,007
200	y = 0,1398x + 2,0372	0,307	109,54 ± 6,04	0,139

LVA ácrico: Latossolo Vermelho Amarelo ácrico; LV: Latossolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; R^2: raiz quadrada da equação linearizada; K_F e n: coeficientes da equação de Freundlich.

4.4 Considerações Finais

A hipótese que de que há necessidade de utilizar geração de hidretos e pré redução na quantificação de As total usando ICP-OES em amostras de solo com baixos teores desse elemento foi confirmada neste trabalho. O procedimento descrito pela International Organization of Standardization (ISO) usando ácido ascórbico e iodeto de potássio foi bastante eficiente na determinação de As na matriz de solo usando HNO_3 como extrator. O procedimento de pré redução das amostras requer um pouco mais de tempo e dispêndio de mão de obra, quando comparado com os demais métodos avaliados neste trabalho, mas o resultado é bastante satisfatório, como confirmado pela taxa de recuperação próxima a 100% obtida com a amostra certificada (Tabela 5). O Limite de detecção obtido por este método foi de 0,41 μg L^{-1} permitindo a determinação da concentração de base de As em amostras de solo representativas do Estado de São Paulo.

A concentração de base de As nos solos não variou significativamente em função da profundidade (Figura 5) e do tipo de rocha quanto à origem (Tabela 9), mas apresentou variabilidade quanto aos materiais de origem (Tabela 10) e ordens de solo (Tabela 11). As análises de correlação mostraram que nos solos mais intemperizados a concentração de base de As está associada positivamente com os teores de argila, Fe e

Al total e óxidos de Fe, Al, Si e Ti e negativamente com a areia fina (Tabela 15). Nos solos menos intemperizados não houve correlação significativa com estes atributos (Tabela 15), sugerindo que o material de origem e a litologia devem ser os atributos associados com a concentração de base de As.

As amostras de solo utilizadas neste trabalho possuem grande variabilidade nos teores de argila, Fe e Al total e óxidos de Fe, Al, Si e Ti e areia fina (Tabela 12), e o agrupamento delas pela classe textural e/ou teor de óxido de Fe não afetou a concentração de base de As, uma vez que, não foram observadas diferenças significativas entre a média da concentração de base de As para todas a amostras (1,34 mg kg^{-1}) e as médias obtidas em cada grupo (1,03, 1,10, 1,38, 1,4, 1,50 e 1,57) (Tabela 18).

Uma vez observado que os atributos do solo que estão associados com o teor de As não interferem significativamente e que o valor do terceiro quartil é melhor que a média, pois este elimina outliers, o valor de referência de qualidade do solo para As sugerido neste trabalho foi de 1,74 mg kg^{-1} usando como base o valor do terceiro quartil obtido para todas as amostras. Este valor foi menor que o estabelecido pela CETESB (3,5 mg kg^{-1}), porém, esta diferença não foi suficiente, ao ponto de haver necessidade de sugerir uma revisão no valor estabelecido, uma vez que, existe uma diferença analítica e a legislação está vigente desde 2001 com os valores orientadores calculados e discutidos.

A hipótese de que a adubação fosfata diminui a sorção de arsenato, foi negada. Observou-se que a $CMAD_{As}$ não diminui com o aumento da dose de arsenato. O fato que mais chamou atenção neste trabalho foi à maior quantidade de fosfato que o Latossolo Vermelho Amarelo ácrico é capaz de sorver em relação aos demais.

5 CONCLUSÕES

a) O método mais eficiente para determinar o As presente em baixas concentrações em solos é aquele que usa a pré redução com iodeto de potássio e ácido ascórbico em espectrofotômetro de emissão ótica com geração de hidretos.

b) A concentração de base de As em amostras de solos do Estado de São Paulo varia de 0,81 a 669 mg kg^{-1}.

c) A concentração de base de As pode ser avaliada em apenas uma profundidade do solo em amostras cujo material de origem possui baixos teores de As.

d) As correlações entre a concentração de base de As e os atributos do solo variam com o grau de intemperismo do solo.

e) O valor de referência de qualidade de As sugerido neste trabalho é de 1,74 mg kg^{-1}.

f) A adubação fosfatada não interfere na sorção de arsenato nos solos estudados.

g) A capacidade máxima de sorção de arsenato está associada com os teores de Fe_o, Fe e Al totais, argila e CTC_{BaCl2}.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, M. C. Mapeamento geoquímico de arsênio e metais pesados em solo da unidade piririca, Vale do Ribeira (SP). Relatório parcial- Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ABREU, C. A; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B.VAN; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A (Ed.). **Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico 2001, p.284.

ABREU, M. F.; ABREU, C. A.; ANDRADE, J. C. Determinação de boro em água quente, usando aquecimento com microonda. In: RAIJ, B.VAN; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A (Ed.). **Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico 2001, p.284.

ACCUM, F. **System of theorical and pratical chemistry**. Vol II. Philadelphia: Kimber & Conrad. 1808, p 157.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2°EDIÇÃO Springer, 2001, p. 220.

ALLOWAY, B.J. Arsenic. In: **Heavy metals in soils**. ALLOWAY, B.J. (ed). New York, p. 1995, p.105-119.

ALTUNDOGAN, H. S.; SEMA ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management** , Oxford,v.20 p.761-767, 2000.

ÁLVAREZ-BENEDÍ, J.; BOLADO, S.; CANCILLO, I.; CALVO, C.; GARCÍA-SINOVAS, D. Adsorption–Desorption of Arsenate in Three Spanish Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, Vol. 4, p.282-290, 2005.

ASSIS, I. R. Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida. 2006. Dissertação (Mestrado em solos e nutrição de plantas) - Universidade Federal de Viçosa – Viçosa.

ATSDR. Toxicological Profile for Arsenic. U.S.Departament of Health and Human Services/public Health Service/Agency for Toxic Substances and Disease Registry, p.559, 2007.

BAES, C. F., JR. AND MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**: John Wiley & Sons, New York, p.489, 1976.

BARROW, N. J. The Description of sortion curves. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.59, p.900–910, 2008.

BECH, J.; POSCHENRIEDER, C.; LLUGANY, M.; BARCELÓ, J.; TUME, P.; TOBIAS F. J. BARRANZUELA, J. L.; VÁSQUEZ, E. L. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. **Science of the Total Environment** , Amsterdam, v.203, p.83-91, 1997.

BERTI, W. R. & JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal Environment,** Washington, v; 25, p.1025-1032, 1996.

BHATTACHARYA A. P.; CLAESSON A. M.; BUNDSCHUH, B. C. J.; SRACEK, D. O.; FAGERBERG, A. J.; JACKS, A. G.; MARTIN, C.R.A.; STORNIOLO, C. A. del R.; THIR, C. M. J. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v: 358, p.97– 120, 2006.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO B. R.; CAVALCANTE, J. A.; Arsênio em água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 57, n° 1, p. 1-7, 2004.

BOSTICK B.C.; FENDORF, S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS_2). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London v. 67, n. 5, p. 909–921, 2003.

BOYLE, R. W.A; JONASSON; I. R. The geochemistry of arsenic and its as an indicator element in geochemical prospecting. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam. v. 2, p. 251-296, 1973.

BRADFORD, G.R.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; BAKHTAR, D.; FRAMPTON, J.A and WRIGHT, H. **Background concentrations of trace and major elements in California soils.** Kearney Foundation of Soil Science, Division of Agriculture and Natural Resources, University of California Special Report, U.C. Riverside and Cal/EPA, DTSC, 1996.

BRECKENRIDGE, R. P.; CROCKETT, A. B. **Determnination of background concentration of inorganics in soil and sediments at hazarous wast sites**. EPA/540/S-96/500. 1995.

BUNDSCHUH, J.; FARIASB, B.; MARTINB, R.; STORNIOLOB, A.; BHATTACHARYAC, P.;CORTESB, J. ; BONORINOD, G.; ALBOUYD, R. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. **Applied Geochemistry** , Oxford, v.19 , p. 231–243, 2004.

CAIRES, S.M. Avaliação da disponibilidade de metais pesados no norte do Estado de Minas Gerais, 2007. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CAMARGO, O.A. DE; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas. 94 p. (Boletim Técnico, 106), 1986.

CAMPBELL, A.D. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy. **Pure & Appl. Chem**. Greit Britain, vol.64, n.2, p. 227-244, 1992.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1311-1318, 2007.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios.asp, 2001.

CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G. Arsenic concentrations in Florida surface soils: influence of soil type and properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, p. 632–640, 2002.

CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida soils. **Journal Environment,** Washington v. 28, p.1173-1181, 1999.

COOPER, C. **The elements. Arsenic**. Marshall Cavendish, p. 8-13, 2006.

CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisoil in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p. 153-8, 1987.

DEUEL, L. E.; SWOBODA, A. R. Arsenic solubility in reduced environment. **Proceedings - Soil Science Society of America**, Madison, v. 36, 1972.

DÍEZ A, M.; SIMÓN, M.; MARTÍN, F.; DORRONSORO, C.; GARCÍA, I.; VAN GESTEL, C.A.M. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.407, p. 4622–4632, 2009.

DÍEZ A, M.; SIMÓN, M.; MARTÍN, F.; DORRONSORO, C.; GARCÍA, MARTIN, F. Background arsenic concentrations in Southeastern Spanish soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam 378 (2007) 5–12.

DIXIT, S.; HERING, J. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. **Environmental Science and Technology**. Easton, vol. 37, p.4182-4189, 2003.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, n. 2, p. 306. 2006.

FADIGAS, F. S; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUN, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista brasileira de engenharia agrícola**. Campina Grande, v.10, n.3, p.699–705, 2006.

FORDHAM, A.W.; NORRISH, K. Arsenate-73 uptake by components of several acidic soils and its implications for phosphate retention. **Australian Journal of Soil Research.** Melbourne, n. 17, p. 307–316, 1979.

FRATTINI, C.T.A.; KALCKMANN, R.E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v.2, p.259-261, 1967.

GARCIA-SANCHEZ, A.; ALVAREZ-AYUSO. E. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). **Journal of Geochemical Exploration.** Amsterdam, n.80, p. 69–79, 2003.

GILLMAN, G. P. A Proposed Method for the Measurement of Exchange Properties of Highly Weathered Soils. **Australian Journal of Soil Research.** Melbourne, n.17, p.129-39, 1979.

GOLDBERG, S. & JOHNSTON, C. T. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**. New York, n.50, p.1154-1157, 2001.

GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. **Soil Science Society of America (SSSA) Special Publication**. Madison, n.42, p. 75-93, 1995.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio. Revisão Histórica. **An Bras Dermatol.** v.80, n.1, p.91-5, 2005.

GUERREIRO, C. R. & VASSILIEFF, I. **1° Relatório da Avaliação do Impacto na Saúde dos Moradores do Recanto dos Pássaros, eferente à contaminação ambiental do antigo site Shell**- Química, Municipal de Paulínia – SP-BR. Prefeitura Municipal de Paulínia, Secretaria da Saúde, Vigilância à saúde, p.30, disponível na internet em http://sites.uol.com.br/acpo94/SSPaulinia.html, 2001.

HALTER, W. E. & PFEIFER, H. R. Arsenic (V) Adsorption onto α-Al_2O_3 between 25 and 70°C. **Applied Geochemistry**, Oxford, n.16, p.793-802, 2001.

HASSAN, N. M.; RASMUSSEN, P.E.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; CELO, V.; CHEN, H. Analysis of environmental sample using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recovery. **Water, Air, Soil and Pollution**. Dordrecht, v.178, p.323-334, 2007.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientação sobre Validação de métodos de ensaios químicos. 2007. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf. acessado em maio de 2009.

IPT. Instituto de Pesquisa Tecnológica o Estado de São Paulo. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. Escala 1:500.000. 1981.

ISO. INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION. Soil quality—Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with eletrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry. ISO 20280: 2007(E), 1th ed., Switzerland, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in the soil and plants**. 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001, p.413.

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave-enchanced chemistry, fundamental, sample prepation and application**. Washinton, District of Columbia: American Chemical Society. 1997, p.800.

KURIAKOSE, S.; SINGH, T.S.; PANT, K.K. Adsorption of As(III) from Aqueous Solution onto Iron Oxide Impregnated Activated Alumina. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 39, n. 3, p. 258-266, 2004.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. **Water Research**, New York, v.38, p.2087–2094, 2004.

LIN, T.F.; WU, J.K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetcs. **Water Research**, New York, v. 35, n. 8, p. 2049–2057, 2001.

LIU, F.; CRISTOFARO, A. de; VIOLANTE, A. & de CRISTOFARO, A. Effect of pH, Phosphate and Oxalate on the Adsorption/Desorption of Arsenate on/from Goethite. **Soil Science.** Baltimore, v.166, n.3, p.197-208, 2001.

MAGALHÃES, V. F.; CARVALHO, C.E.V. & PFEIFFER, W.C. Arsenic Contamination in Sediments Near a Metallurgical Plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Journal of Geochemical Exploration**. Amsterdam, v. 52, n.1-2, p.175-181, 1995.

MARQUES, J.J.G.S.M. Trace Element Distribution in Brazilian Cerrado Soils at the Landscape and Micrometer Scales. Purdue University, West Lafayette, PhD Thesis, p.173, disponível em: http://www.des.ufla.br/marques/currvit.htm, 2000.

MASUE, Y. LOEPPERT, R. H.; KRAMER, T. A. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminium:iron hidroxides. **Environment Science Technology**,Washington, v. 41, p.837-842, 2007.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and Environmental Contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry** , Oxford, v.15, n.2, p.181-190, 2000.

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. **Fenômenos de superfície**. In: Fundamentos da Química do Solo. Ed. Genesis, 174p. 2000.

MINEROPAR, Minerais do Paraná S.A. Geoquímica do solo – Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba, 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n° 1469/GM. Disponível em http://www.saude.gov.br/doc/portarias/2000/f%201469%20Agua%20REPUBLICA%C7%C30.rtf, 2000.

MINISTERIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, 2008.

MINISTERIO DA AGRICULTURA-Comissão de Solos. Levantamento reconhecimento dos Solo do Estado de São Paulo. Boletim do Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, 1960.

MIRLEAN, N.. ROISENBERG, A. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. **Environmental Pollution**. London, v. 143, p. 335- 340, 2006.

MIRLEAN, N.; ANDRUS, V. E.; BAISH, P.; GRIEP, G.; CASARTELI, M. R. Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Oxford, v. 46, p.1480–1484, 2003.

MOREIRA, J.C. Threats by heavy metal: human and environmental contamination in Brazil. **Science of the Total Environment.** Amsterdam**,** n.188, p.61-71, 1996.

NICKSON, R.; MCARTHUR, J.; BURGESS, W.; AHMED, M.K.; RAVENSCROFT, P.; RAHMAN, M. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. **Nature**, v. 395, n.24, 1998

NRIAGU, J.O. A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. **Nature**, v.338, p.47-49, 1989.

NRIAGU, J.O. **Arsenic poisoning through the ages**. In: FRANKENBERGER, W.T. (ED) Environmental Chemistry of Arsenic. 2002, p.1-22.

ONISHI, H. **Handbook Geochemitry**. Springer -Verlag Berlin. Heidelberg. p. 33-E - F e G.1.1969.

O'REILLY, S.E., STRAWN, D.G., SPARKS, D.L. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 65, p. 67–77, 2001.

PACYNA, J.M. **Atmospheric Emissions of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from High Temperature Processes in Power Generation and Industry**. In: HUTCHINSON TC; MEEMA; K.M. (ED). Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. SCOPE,(31), 1987, p.69-87.

PIERCE ML, MOORE CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. **Water Research**, New York, v.16, p.1247, 1982.

PIGNA, M.; COZZOLINO, V.; VIOLANTE, A.; MEHARG, A. A. Influence of Phosphate on the Arsenic Uptake by Wheat (*Triticum durum L*.) Irrigated with Arsenic Solutions at Three Different Concentrations. **Water Quality Research Journal of Canada** v.197, p.371–380, 2009.

POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**. Amsterdam, v. 23, n. 2, p.87-101, 2004.

POHL, P.; ZYRNICKI, W.; Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively couple plasma atomic emission spectrometry**. Analytica Chimica Acta**. Amsterdam, v. 468, p.71-79, 2002.

PRASAD, G. **Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials**. Department of Applied Chemistry, Banaras Hindu University, India. 1994.

PURVES, D. **Trace element contamination of the environment**. Ed. Elsevier. 1895.

RAIJ,B. VAN; VALADARES, J.M.A.S. Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos. Campinas: IAC/Seção de Pedologia, Divisão de Solos, 1974. 23p. (Boletim Técnico, 16)

RAIJ, B.VAN; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico. 2001, 284 p.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment**. Berlin: Springer, 1998, 398p.

RISNES, A.; LUND, W.; Comparison of systems for eliminating interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry.** London, v. 11, p.943 -948, 1996.

SADIQ, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. **Water, Air, Soil and Pollution**. Dordrecht. 93:117–136, 1997.

SALONEN, V. P.; NIEME, K. K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. **Applied Geochemistry.** Oxford, v.22, p. 906-918, 2007.

SANDRONI, V.; SMITH, C. M.; DONAVAN, A. Microwave digestion of sediments, soil and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**. London, v. 60, p.715-723, 2003.

SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S.; FAYAL, K. F.; SÁ FILHO, G. C.; LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C.; SILVA, A. P.; CAMARA, V. M. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia. Síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. **Revista Brasileira de Epidemiologia**. São Paulo, v. 6, n.2, 2003.

SIGNES-PASTOR, A.; BURLÓ, F.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil. **Geoderma**. v.137, p.504–510, 2007.

SHACKLETTE, H. T., "Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States",USGS Professional Paper 1270, 1984.

SHEPPARD, S.C. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. **Water Air Soil Pollut**. v. 64, p.539–550, 1992.

SMEDLEY, P.L, KININNBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry.** Oxford, v.17, p.517–568, 2002.

SMITH, E.; SMITH, J.; NAIDU, R. Distribution and nature of arsenic along former railway corridors of South Australia. **Science of the Total Environment**. Amsterdam, v.365, p.175 – 182, 2006.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A.M. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium and calcium on arsenic sorption. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 31, p.557-563. 2002.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A.M. Arsenic in the soil environment: **A review. Advances in agronomy**. San Diego, v. 64, p.149–195, 1998.

SPARK, D.L. **Kinects end mechanisms of chemical reation at the soil mineral/water interface.** In: SPAKS, D.L. Soil physical chemistry. 2ed. P. New York: CRC Press, 1999. cap.4, p. 135-192.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**. São Paulo, v. 25, n. 6B, p.1132-1144, 2002.

TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. 2.ed. New York, Marcel Dekker, 362p., 1992.

URE, A., BERROW, M. Chapter 3. The elemental geochemistry of rocks. In: Bowen, H.J.M. (Ed.), **Environmental Chemistry. Royal Society of Chemistry**, London, 1982, p. 94–203.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *SW-846* METHOD 3051A Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. **2007.** http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm acessada em outubro de 2008.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Background Report on Fertilizer use, Contaminants and Regulations. United States Environmental Protection Agency/Office of Pollution Prevention and Toxics. EPA 747-R-98-003, 395p. 1999.

USGS. UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries 2009. p. 22-23.

VETTORI, L. Determinação da necessidade de cal dos solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. Instituto de Química Agrícola, 1948. 19p. (Boi., 7). Métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, M.A., Div. Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (B. técnico, 7)

VIOLANTE, A., PIGNA, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. **Soil Science Society of America Journal**. Madison. v. 66, p.1788–1796.

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Premisses for risk management: annex to the Dutch Environmental Policy Plan. The Hague : Lower House, 1988. (session 1988-1989).

WALKLEY, A. AND I. A. BLACK. An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. **Soil Science.** Baltimore. v.37, p.29-37, 1934.

WAXMAN, S.; ANDERSON, K. C. History of the Development of Arsenic Derivatives in Cancer Therapy. **The Oncologist**. v.6(suppl 2), p.3-10, 2001.

WEEKS, M. E. Discovery of the Elements. **Journal of Chemical Education**. Easton, p. 9-11, 2003.

WHO. Arsenic and Arsenic Compounds, Geneva, Environmental Health Criteria 224. World Health Organization, 2001. http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm#1.4

YU, L. L.; BUTLER, T. A.; TURK, G. C. Effect of valence state on ICP-OES value assignment of SRM 3103a arsenic spectrometric solution. **Analytical Chemistry**. Whashington, v. 78, p.1651-1656, 2006.

ZHANG, H.; SELIN, H. M. Competitive sorption-desorption kinects of arsenate and phosphate in soils. **Soil Science.** Baltimore, v. 173, n.1, p.3-12, 2008.

ZHANG, C. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. **Environmental Pollution**. London, v.142 p.501-511, 2006.

ZHANG, H.; SELLIN, H. M. Kinetics of arsenate adsorption−desorption in aoils. . **Environmental Science and Technology**. Easton, v. 39, n.16, 601-610, 2005.

This document was created with Win2PDF available at http://www.win2pdf.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.