

Adsorção de arsenato (HAsO_4^{2-}) pela fração argila de solos das Penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima¹

Adsorption of arsenate (HAsO_4^{2-}) by the clay fraction of soils of the Keller and Barton Peninsulas, King George Island, Maritime Antarctic

Giovana Clarice Poggere^{2*}, Vander de Freitas Melo³, Márcio Rocha Francelino⁴, Felipe Nogueira Bello Simas⁵ e Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer⁴

RESUMO - Objetivou-se determinar a capacidade máxima de adsorção de As(V) na forma de HAsO_4^{2-} (CMAAs) pela fração argila de solos em diferentes ambientes nas Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima. Foram realizadas análises química e granulométrica na terra fina seca ao ar, e na fração argila quantificou-se o material amorfo e a CMAAs. Os dados das análises químicas, granulométrica e da fração argila foram correlacionados com a CMAAs. A CMAAs foi baixa (3.554 mg kg^{-1}), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores. O pH básico das soluções de saturação não favoreceu a adsorção da espécie desprotonada HAsO_4^{2-} . A quantidade de argila dos solos foi menos importante que a composição mineralógica na dinâmica de retenção de HAsO_4^{2-} , sendo que os óxidos de Al e Fe amorfos foram os principais responsáveis pela adsorção desse poluente.

Palavras-chave: Poluição ambiental. Adsorção específica e não específica. Material amorfo.

ABSTRACT - The aim of this study was to determine the maximum capacity for the adsorption of As(V) in the form of HAsO_4^{2-} (MACAs) by the clay fraction of soils in different environments of the Keller and Barton Peninsulas, King George Island, Maritime Antarctic. Chemical and particle size analyses were carried out on air-dried fine earth. The amorphous material and MACAs in the clay fraction were quantified. Data from the chemical analysis, particle size analysis and clay fraction were correlated with the MACAs. The MACAs was low ($3,554 \text{ mg kg}^{-1}$), with the profile under the ornithological influence of penguins displaying the highest values. The basic pH of the saturated solutions did not favour the adsorption of the deprotonated HAsO_4^{2-} species. The amount of clay in the soil was less important than the mineralogical composition in the dynamics of HAsO_4^{2-} retention, with the amorphous oxides of Al and Fe being mainly responsible for the adsorption of the pollutant.

Key words: Environmental pollution. Specific and non-specific adsorption. Amorphous material.

DOI: 10.5935/1806-6690.20170002

*Autor para correspondência

¹Recebido para publicação em 13/06/2014; aprovado em 17/03/2016

Parte da Dissertação de Mestrado da primeira autora apresentada à Universidade Federal do Paraná/UFPR

²Departamento de Solo, Universidade Federal de Lavras/UFLA, Lavras-MG, Brasil, 37200-000, gi.poggere@gmail.com

³Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná/UFPR, Curitiba-PR, Brasil, vanderfm@ufpr.br

⁴Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Viçosa-MG, Brasil, marcio.francelino@gmail.com, carlos.schaefer@ufv.br

⁵Departamento de Educação, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Viçosa-MG, Brasil, fnbsimas@gmail.com

INTRODUÇÃO

A partir da assinatura do Tratado da Antártica, em 1959, houve a abertura do continente à pesquisa e ao turismo, e essas atividades, apesar de controladas, podem promover contaminação principalmente por hidrocarbonetos (OLIVEIRA *et al.*, 2007) e metais pesados (SANTOS *et al.*, 2005; TOWNSEND *et al.*, 2009). Além disso, há contribuição contínua de partículas poluentes depositadas no continente pela ação do vento.

No ambiente antártico, as restritas condições de formação do solo, como pouca disponibilidade de água líquida e baixas temperaturas, favorecem o desenvolvimento de fases de baixa cristalinidade, também chamadas de amorfas, sendo alofana e imogolita, seus principais representantes (SIMAS *et al.*, 2006). Essas fases amorfas se caracterizam pela elevada área de superfície específica, o que por sua vez proporciona maior número de grupos reativos de superfície (silanol (-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH)), com cargas dependentes de pH. Por possuírem alta reatividade, a presença de material amorfo favorece a adsorção de elementos potencialmente tóxicos e ajuda a compensar os baixos teores de argila dos solos (MENDONÇA *et al.*, 2013).

O potencial poluidor de compostos orgânicos ou de elementos inorgânicos está relacionado às características do poluente e a características químicas e mineralógicas do solo (FONTES; ALLEONI, 2006). No que se refere aos poluentes inorgânicos, destaque é dado para o arsênio (As), pois se trata de um elemento extremamente tóxico e prejudicial à saúde de homens e animais. O As é um semimetal que pode ser encontrado no ambiente nas formas de As^{-3} , As^0 , As^{3+} e As^{5+} dependendo das condições redox e pH (PFEIFER *et al.*, 2007). Em condições ambientais de oxidação as formas As^{3+} (arsenito) e As^{5+} (arsenato) são as mais comuns (SIMON *et al.*, 1999) e, ao contrário dos metais catiônicos, a mobilidade dessas formas oxidadas aumenta conforme aumenta o pH. Em solos oxidados, o arsenato é encontrado primariamente na forma aniônica, com o predomínio de $H_2AsO_4^-$ na faixa de pH de 2 a 6, e de $HAso_4^{2-}$ em pH variando de 6 a 11 (SAADA *et al.*, 2003).

Por se tratar de um ambiente relativamente pouco estudado, principalmente em seus aspectos mineralógicos, pesquisas sobre a adsorção de poluentes pelos colóides dos solos antárticos são de extrema importância ecológica. Uma das formas mais utilizadas é a determinação da capacidade máxima de adsorção de elementos potencialmente tóxicos do solo (CMA) (CAMPOS *et al.*, 2007; MENDONÇA *et al.*, 2013; PIERANGELI *et al.*, 2001). Através dos valores de CMA pode-se inferir sobre a capacidade tampão do solo e assim definir estratégias de prevenção e/ou remediação de áreas contaminadas por elementos potencialmente

tóxicos. Em se tratando do ambiente antártico essa importância ganha maiores proporções, uma vez que se trata de um ambiente único e muito sensível a qualquer mudança ocorrida em outros locais do planeta.

Objetivou-se com este trabalho determinar a capacidade máxima de adsorção de As(V) na forma de $HAso_4^{2-}$ pela fração argila de solos desenvolvidos em diferentes ambientes nas Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima. Estes dados poderão auxiliar na definição da vulnerabilidade ou resiliência dos solos antárticos frente ao aporte de metais pesados aniônicos pelo aumento da ocupação humana.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo, amostragem e caracterização dos solos

A coleta do solo foi realizada em março de 2013, durante a XXXI OPERANTAR na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica Marítima (Figura 1). Visando contemplar diferentes ambientes pedogenéticos da formação Horst de Barton, foram selecionados três sítios na Península Keller e um sítio na Península Barton (Tabela 1). O principal critério para a amostragem do solo na Península Barton foi a intensa atividade de pinguins, uma vez que o material de origem desse sítio é similar ao perfil 1 da Península Keller (Tabela 1). Em cada sítio foi aberto um perfil onde foram coletados cerca de 4 kg de solo que, após transporte e secagem ao ar, foram tamisadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA foi realizada a análise granulométrica pelo método da pipeta (GEE; BAUDER, 1986) e a caracterização química: pH em água, em solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹ e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (JACKSON, 1958); teores trocáveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ (McLEAN *et al.*, 1958); teores trocáveis de K^+ , Na^+ e P disponível extraídos com solução de Mehlich-1 (MEHLICH, 1953); teores de H (acidez potencial não trocável) extraídos com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0 (SWAW, 1959). Além da extração do Al^{3+} trocável com solução de KCl 1 mol L⁻¹, foi realizada a extração com solução de $CuCl_2$ 1 mol L⁻¹ (JUO; KAMPRATH, 1979). Diferentemente da solução de KCl (pH 5,4), que desloca apenas o Al^{3+} trocável, a solução de $CuCl_2$ além de deslocar o Al^{3+} trocável promove a dissolução de compostos de Al de baixa cristalinidade devido ao baixo pH (2,8) (GARCÍA-RODEJA *et al.*, 2004; PEDROTTI *et al.*, 2003). Desta forma, pode-se considerar que o Al^{3+} extraído por $CuCl_2$ representa formas menos reativas do elemento. Para o carbono orgânico total utilizou-se o método de combustão úmida (YEOMANS; BREMNER, 1988).

Figura 1 - Localização do continente Antártico e Ilhas Shetland do Sul, com detalhes da ilha Rei George, Antártica Marítima e das Penínsulas Keller e Barton. Fonte: Modificado de Arigony Neto (2001)

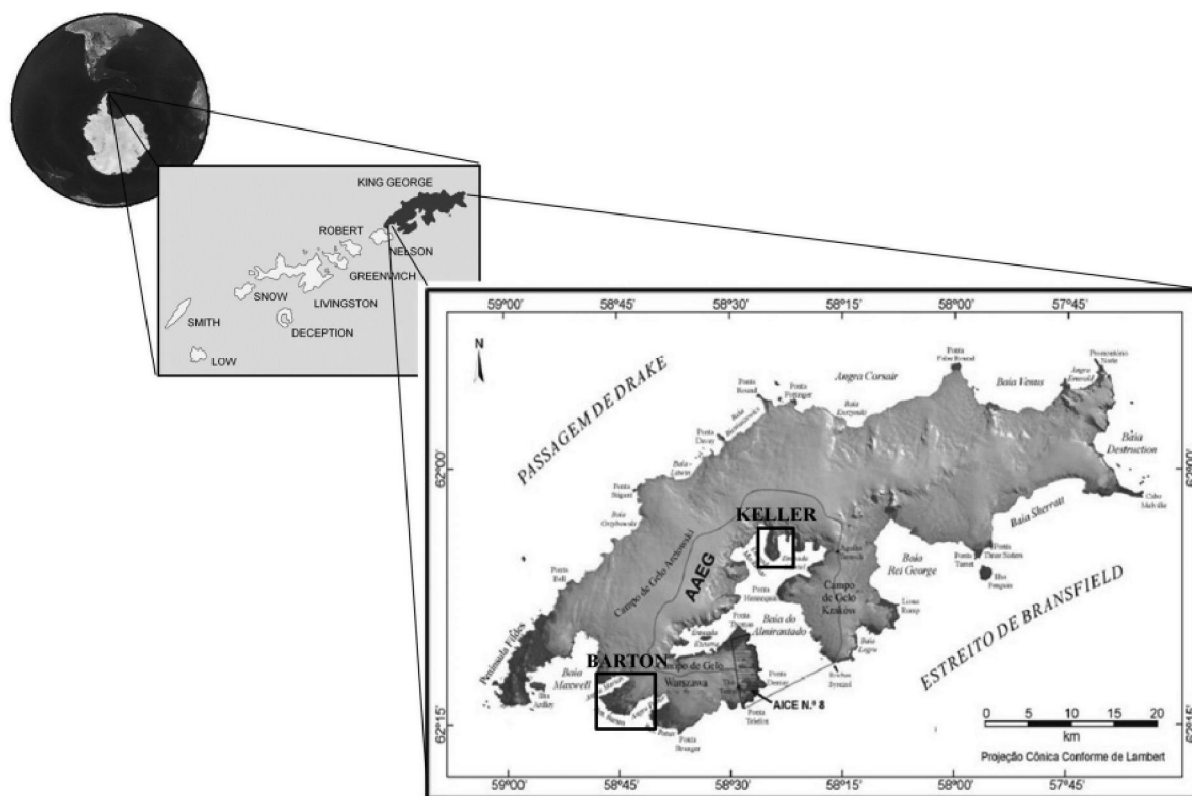


Tabela 1 - Descrição geral dos perfis de solos das Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Altitude (m)	Coordenadas	Descrição do local
Perfil 1 - Cambisol Skeletic Turbic ⁽¹⁾		
53	UTM Fuso 21E 426005,65 M 3115696,43 M	Solo desenvolvido sobre andesito sulfatado / tufo vulcânico na face oeste da Península Keller, sem influência ornitogênica; núcleos espaçados de <i>Usnea antarctica</i>
Perfil 2 - Mollic Leptsol Ornithic ⁽¹⁾		
45	UTM Fuso 21E 425872,891 M 3115890,39 N	Solo desenvolvido sobre basalto na face oeste da Península Keller sob influência de ninho de Skua; <i>Deschampsia antarctica</i> , <i>Usnea antarctica</i> e briófitas
Perfil 3 - Mollic Leptsol Ornithic ⁽¹⁾		
43	UTM Fuso 21E 425865,91 M 3115888,09 M	Solo desenvolvido sobre basalto na face oeste da Península Keller sob influência de ninho de Skua; <i>Deschampsia antarctica</i> , <i>Usnea antarctica</i> e briófitas
Perfil 4 - Mollic Leptsol Ornithic ⁽¹⁾		
93	UTM:Fuso 21E 0407785 M 3098499 M	Solo desenvolvido sobre andesito sulfatado no platô Nobong na Península Barton, com influência de pinguineira ativa; colonização de <i>Usnea antarctica</i> e briófitas

⁽¹⁾Classificação dos perfis de solo segundo World Reference Base of Soil Resources (ISSS, 2006)

Caracterização da fração argila + matéria orgânica

Cerca de 40 g de TFSA foram agitadas em agitador orbital com 100 mL de água (pH 10,0 - 1 g de Na_2CO_3 em 10 litros de água) para promover a dispersão das frações. Este procedimento foi repetido em média dez vezes até a obtenção de argila suficiente para todos os procedimentos analíticos. Evitou-se o uso de soluções básicas dispersantes (como NaOH 0,2 mol L^{-1}) devido à grande quantidade de material amorfo na fração argila dos solos antárticos (SIMAS *et al.*, 2006).

A fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm, e as frações silte e argila + matéria orgânica recolhidas em provetas de 1000 mL, as quais foram separadas por sedimentação baseando-se na Lei de Stokes.

Para a caracterização química de diferentes fases do material amorfo, amostras da fração argila + matéria orgânica foram submetidas à extração sequencial (o resíduo de uma extração foi submetido à extração subsequente) com pirofosfato de sódio 0,05 e 0,1 mol L^{-1} , pH 10,0 (PYR) (DAHLGREEN, 1994), oxalato de amônio 0,1 e 0,2 mol L^{-1} , pH 3,0 (OA) (SCHWERTMANN, 1973) e NaOH 0,25 e 0,5 mol L^{-1} (NaOH) (MELO *et al.*, 2002). Detalhes sobre os procedimentos analíticos das extrações sequenciais podem ser obtidos em Poggere *et al.* (2016).

Os teores de Al, Fe e Si nos extratos de PYR e OA foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Nos extratos de NaOH os teores de Al, Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica e os teores de Si por espectrofotometria UV-Vis. A massa total removida em cada tratamento foi estimada como descrito em Simas *et al.* (2006) e representa a fase amorfa presente na fração argila.

Para estimativa da quantidade de grupos hidroxilados de superfície, 0,5 g de amostra da argila + matéria orgânica (sem tratamento para remoção do material amorfo) foi tratada com 20 mL de NaF 1 mol L^{-1} (BOLLAND *et al.*, 1976). A suspensão foi agitada durante uma hora e centrifugada a 3.500 rpm, na qual foi determinado o pH.

Para identificação dos minerais presentes na argila + matéria orgânica e nos resíduos das extrações sequenciais a partir da difratometria de raios X (DRX), amostras com cerca de 0,5 g foram analisadas pelo método do pó. Utilizou-se difratômetro com goniômetro vertical, velocidade angular do goniômetro de 0,5 $^{\circ}2\theta \text{ min}^{-1}$, com amplitude de 2 a 50 $^{\circ}2\theta$, equipado com tubo de Cu e filtro de Ni, o tubo de raios X foi operado a 20 mA e 40 kV. A difratometria diferencial de raios X (DDRX) foi obtida pela subtração dos valores de intensidade obtidos para a argila tratada com OA pelos valores de intensidade da argila

tratada com NaOH (CAMPBELL; SCHWERTMANN, 1985; DAHLGREEN, 1994; SCHULZE, 1994).

Capacidade máxima de adsorção de HASO_4^{2-} pela fração argila + matéria orgânica

Cerca de 0,3 g de argila + matéria orgânica, em duplicata, foram pesadas em tubos de centrífuga em polietileno com capacidade para 50 mL. As amostras foram suspensas com 30 mL $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,45 mmol L^{-1} em NaCl 15 mmol L^{-1} . O pH final dessa solução foi de 8,0, o que deve ter garantido a presença quase que exclusiva do As(V) como HASO_4^{2-} , uma vez que essa forma aniônica predomina entre pH 6 e 11 (SMITH; NAIDU; ALSTON, 1999). O uso de solução alcalina foi para isolar apenas uma forma de As e para facilitar a interpretação dos dados de adsorção, uma vez que esse elemento é muito variável em termos de valência e forma iônica em função do pH e potencial redox do meio (PFEIFER *et al.*, 2007).

As amostras permaneceram em suspensão por 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h de agitação a 25 $^{\circ}\text{C}$. Após este período, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura de As (ICP-OES). Ao resíduo foi adicionado 30 mL da mesma solução de As, repetindo o processo de saturação descrito anteriormente, até que o incremento na adsorção fosse inferior a 2% (PIERANGELI *et al.*, 2001). Após a primeira saturação com As, o resíduo da extração foi pesado (tubos de centrífuga previamente tarados) para determinação da massa de solução retida na amostra de argila (0,3 g), que foi considerada como fator de diluição da concentração da solução subsequente (30 mL). Esse procedimento objetivou aumentar a precisão nas determinações das concentrações de As nas soluções de equilíbrio.

A quantidade adsorvida (Capacidade Máxima de Adsorção de As na forma HASO_4^{2-} - CMAAs) foi calculada pela diferença entre o As adicionado e o remanescente na solução de equilíbrio após cada série de reação, sendo a adsorção máxima o resultado do somatório das quantidades individuais adsorvidas.

Os dados da análise granulométrica e da caracterização química da TFSA e da fração argila foram correlacionados com a CMAAs (correlação simples de Pearson).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis estudados apresentam pouco desenvolvimento pedogenético, o que pode ser observado pelos teores de argila (médio a baixo) e pela mineralogia da fração argila (Tabelas 2 e 3). Este fato está de acordo com o predomínio do intemperismo

físico ao químico, mesmo nessa região marítima onde as temperaturas no verão são mais amenas e ocorre maior disponibilidade de água líquida devido ao derretimento da neve acumulada durante o inverno.

O perfil 1 apresentou baixo pH em água ($\leq 4,9$) e em KCl ($\leq 3,6$), elevados teores de Al em KCl e CuCl_2 (Tabela 2), o que se deve principalmente ao material de origem, andesito piritizado com tufos vulcânicos (Tabela 1), que ao sofrer intemperismo libera altos teores de Al (FRANCELINO *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2012). A elevada relação Al^{3+}/H aliada à semelhança entre os valores de CTC efetiva e CTC pH 7 demonstra que o Al^{3+} (acidez potencial trocável) é o principal componente de acidez do solo deste perfil. Os teores de P e CO inferiores aos demais perfis se devem à ausência de atividade ornitogênica, uma vez que a presença de pinguins, através da deposição de guano, é o principal fator que contribui para o aumento de matéria orgânica e, conseqüentemente, nos teores de CO e P no ecossistema terrestre antártico (SIMAS *et al.*, 2007; UGOLINI, 1972).

Os perfis 2 e 3 apresentaram comportamento semelhante quanto a valores de pH, teores de Al, H, P e CO. Já o perfil 4 apresentou maiores teores de CO, associados ao maior aporte de material orgânico nas pinguineiras em relação à área de nidificação das skuas (*Stercorarius maccormicki* Saunders). Este fato se deve à maior quantidade de guano que é depositado no solo

anualmente por milhares de pinguins (*Spheniscidae sp.*) em comparação à reduzida quantidade aportada pelos esparsos ninhos de skuas (SIMAS *et al.*, 2007). Além disso, a intensa acidificação promovida pelo maior aporte de guano favorece a transformação de minerais máficos com liberação considerável de minerais de Fe de baixa cristalinidade, que podem reagir com P oriundo da atividade ornitogênica e formar fases Fe-P amorfos e cristalinos (SIMAS *et al.*, 2007; MENDONÇA *et al.*, 2013). A baixa relação Al^{3+}/H e a maior diferença entre CTC efetiva e CTC pH 7 (Tabela 2), demonstram que o H (acidez potencial não trocável) é o principal componente de acidez no perfil 4, provavelmente em decorrência das cargas dependentes de pH, que podem ser oriundas tanto da MO quanto do material amorfo.

Capacidade máxima de adsorção de HASO_4^{2-} (CMAAs) da fração argila

A massa total de argila removida pelas extrações sequenciais variou de 152 g kg^{-1} (horizontes A e Bi do perfil 2) a 478 g kg^{-1} (horizonte A do perfil 4) (Tabela 4). O material de origem do perfil 1 (andesito sulfatado/tufos vulcânicos) pode ter contribuído para a formação de material amorfo, porém a atividade ornitogênica se mostrou determinante na sua formação. Cerca de 50% da fração argila do solo sob pinguineira foi constituída por material amorfo, o que faz do ambiente antártico único em termos de

Tabela 2 - Atributos químicos e teor de argila dos solos das Penínsulas Keller e Península Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Hor.	Prof. cm	pH		SB	Al^{3+}		H^+ dm^{-3}	CTC		Al^{3+}/H	P mg kg^{-1}	CO g kg^{-1}	Argila
		H_2O	KCl		KCl	CuCl_2		efetiva	pH 7				
Perfil 1 - Cambisol Skeletic Turbic													
A	0 - 5	4,9	3,6	12,9	18,2	22,2	5,2	31,0	36,2	3,5	48,1	6,0	252
Bi	5 - 40	4,2	3,3	6,2	27,8	29,2	7,7	34,0	41,7	3,6	19,0	4,2	268
C1	40 - 80	4,2	3,3	10,0	24,9	27,8	6,6	34,9	41,5	3,8	19,8	6,0	296
C2	80 - 95	4,2	3,3	12,3	24,4	24,6	5,9	36,7	42,6	4,1	23,2	6,9	324
Perfil 2 - Mollic Leptosol Ornithic													
A1	0 - 5	5,5	4,2	18,1	0,7	6,1	5,3	18,9	24,1	0,1	72	15,3	136
A2	5 - 15	6,6	4,8	18,8	0,1	5,1	3,6	18,9	22,5	0,0	103	8,7	188
Perfil 3 - Mollic Leptosol Ornithic													
A1	0 - 10	5,8	4,3	15,5	0,7	14,2	5,8	16,2	22,0	0,1	134	15,3	133
A2	10 - 25	6,8	5,0	20,2	0,1	6,7	5,7	20,3	26,0	0,0	488	9,6	192
B	25 - 35	7,1	5,0	23,1	0,1	2,7	2,7	23,2	25,9	0,0	292	5,1	296
Perfil 4 - Mollic Leptosol Ornithic													
A	0 - 20	5,7	4,3	5,4	1,4	17,2	11,4	6,8	18,3	0,1	187	53,2	102
B	20 - 30	5,6	4,0	4,8	3,0	9,1	7,3	7,7	15,0	0,4	349	17,2	140

Tabela 3 - Composição mineralógica da fração argila determinada por difratometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) da fração argila dos solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade (cm)	DRX ⁽¹⁾	DDRX ⁽²⁾
Perfil 1 - Cambisol Skeletic Turbic			
A	0 - 5	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	alofana e imogolita
Bi	5 - 40	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
C1	40 - 80	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
C2	80 - 95	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
Perfil 2 - Mollic Leptsol Ornithic			
A1	0 - 5	Hb, Le, Ct, Cl, Mi	alofana e imogolita
A2	5 - 15	Hb, Le, Ct, Cl, Mi	
Perfil 3 - Mollic Leptsol Ornithic			
A1	0 - 10	Mi, Le, Me, Ct, Cl	alofana e imogolita
A2	10 - 25	Mi, Le, Me, Ct, Cl	
B	25 - 35	Mi, Le, Me, Ct, Cl	
Perfil 4 - Mollic Leptsol Ornithic			
A	0 - 20	Mi, Le, Ct, Ct, Pl, Mn	alofana e imogolita
B	20 - 30	Mi, Le, Ct, Ct, Pl, Mn	

⁽¹⁾Argila natural. ⁽²⁾ argila após tratamento sequencial com pirofosfato de sódio, oxalato de amônio e hidróxido de sódio. Hb: hidrobiotita, Nj: natrojarosita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Ja: jarosita, Mi: mica, Le: leucofosfita, Me: metavariscita, Pl: plagioclásio, Mn: minualita

Tabela 4 - Teores de óxidos, massa total da fase amorfa da fração argila + matéria orgânica removida pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH e pH em solução de NaF da fração argila de solos das Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Hor.	Prof. (cm)	PYR ⁽¹⁾			OA ⁽¹⁾			NaOH ⁽¹⁾			Fase amorfa ⁽²⁾	pHNaF
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
----- g kg ⁻¹ -----												
Perfil 1 - Cambisol Skeletic Turbic												
A	0 - 5	5,2	6,3	4,4	7,1	8,0	2,0	2,0	6,1	0,2	152	8,8
Bi	5 - 40	4,7	7,0	4,7	4,1	3,9	9,9	4,5	11,4	0,2	152	8,6
C1	40 - 80	3,1	5,4	4,2	3,3	3,6	8,2	5,0	12,6	0,2	185	8,6
C2	80 - 95	5,8	9,6	4,2	3,4	3,8	6,9	6,2	12,4	0,3	157	8,6
Perfil 2 - Mollic Leptsol Ornithic												
A1	0 - 5	5,0	5,5	2,9	9,3	5,1	10,7	9,8	8,4	0,4	151	8,9
A2	5 - 15	5,0	5,0	2,8	11,0	5,6	11,4	11,8	8,7	0,4	151	9,1
Perfil 3 - Mollic Leptsol Ornithic												
A1	0 - 10	7,5	4,8	5,1	11,4	5,7	12,0	9,0	9,0	0,5	168	9,1
A2	10 - 25	12,9	5,2	11,4	11,8	6,4	10,3	8,0	8,9	0,3	175	9,5
B	25 - 35	3,0	4,8	1,3	5,3	4,3	4,3	9,2	8,5	0,2	99	8,8
Perfil 4 - Mollic Leptsol Ornithic												
A	0 - 20	14,3	1,7	12,8	24,0	12,1	27,7	13,6	13,4	0,7	439	10,1
B	20 - 30	10,3	3,7	9,5	11,6	6,3	17,5	25,6	14,7	0,1	212	9,8

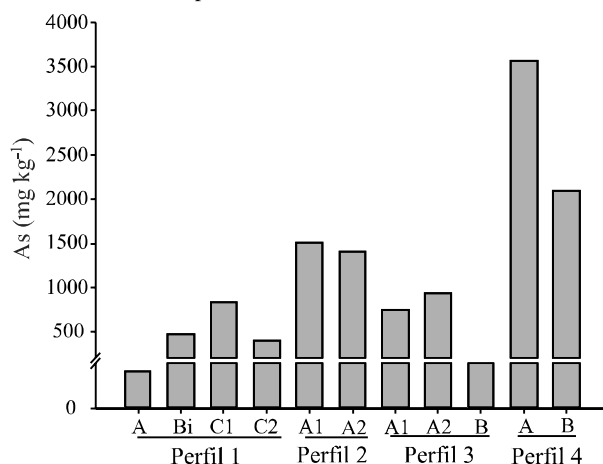
⁽¹⁾Soma dos teores de óxidos de Al, Fe, Si da extração correspondente. ⁽²⁾ Soma da massa da fase amorfa da fração argila extraída com os tratamentos sequenciais com PYR, OA e NaOH

mineralogia e atividade da fração argila. Outros autores usaram esses dados como estimativa da quantidade material amorfo da fração argila de solos da Antártica (MENDONÇA *et al.*, 2013; SIMAS *et al.*, 2006).

A CMAAs variou de 16 a 3.553 mg kg^{-1} (Figura 2) e os atributos que apresentaram coeficientes de correlação mais altos e significativos foram o teor total de material amorfo na fração argila + matéria orgânica (0,88) e os teores de óxidos de Fe e Al extraídos com PYR (0,68 e 0,70), OA (0,71 e 0,87) e NaOH (0,61 e 0,66) (Tabela 5). O perfil 4 foi o que apresentou os maiores valores de CMAAs (Figura 2) e também os maiores valores de óxidos de Al e Fe amorfos (Tabela 4) e valores de pH NaF que, ao lado da massa total de argila removida nas extrações sequenciais, indica maior quantidade de material amorfo (FIEDES; PERROTT, 1966). A maior importância da qualidade da fração argila em relação à quantidade dessa fração coloidal na TFSA na adsorção de HAsO_4^{2-} pode ser observada nos valores dos coeficientes de correlação com a CMAAs (Tabela 5): correlação positiva e significativa com o teor total de amorfos e correlação negativa com os teores de argila. Da mesma forma que foi observado por Mendonça *et al.* (2013), a grande ocorrência de material amorfo concorre para compensar os baixos teores de argila em termos de retenção de poluentes iônicos nos solos da Antártica.

Com esse elevado teor de material amorfo esperava-se maiores valores de CMAAs da fração argila + matéria orgânica dos solos (Figura 2). Trabalhos realizados com solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas (ambiente reconhecido pelos baixos teores de material amorfo na fração argila, normalmente inferiores a 5%) Melo *et al.* (2002), mostraram expressivos valores de CMAAs. Ladeira e Ciminelli (2004) estudaram a adsorção de As em minerais isolados (goethita, gibsitita e caulinita) e em um Latossolo do sudeste do Brasil e verificaram que a goethita foi o mineral que mais adsorveu As(V), cerca de 12.000 mg kg^{-1} . Campos *et al.* (2007) determinaram a CMAAs em 17 Latossolos de diferentes regiões do Brasil com pH ajustado para 5,5 e observaram o máximo valor

Figura 2 - Capacidade máxima de adsorção de HAsO_4^{2-} pela fração argila + matéria orgânica dos solos da Península Keller - Perfil 1: Cambisol Skeletic Turbic, Perfil 2: Mollic Leptosol Ornithic, Perfil 3: Mollic Leptosol Ornithic, e da Península Baron - Perfil 4: Mollic Leptosol Ornithic



de 2.013 mg kg^{-1} , sendo que o teor de argila e os óxidos de Fe e Al apresentaram influência positiva na CMAAs. No presente estudo, o pH alcalino das soluções de saturação de As (8,0) foi determinante nas reações entre este metal e os colóides da fração argila, pois foi favorável à manutenção da espécie desprotonada com duas cargas negativas HAsO_4^{2-} , mas, por outro lado, promoveu uma redução da CTA do material amorfo da fração argila. Dentre os grupos reativos de superfície do material amorfo, silanol (-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH), todos com carga dependente de pH, os dois últimos apresentam valores alto de pHPCZ (7 a 9). Desta forma, em função dos expressivos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 das extrações sequenciais do material amorfo (Tabela 4), sob valores de pH em torno de 8,0 tem-se a tendência de igualdade entre CTC e CTA e redução da adsorção não específica (esfera externa) de HAsO_4^{2-} . Esse efeito deve ter sido ainda mais expressivo no grupo silanol, onde o pHPCZ está em torno de 2,0 e o grande predomínio de CTC sobre

Tabela 5 - Coeficientes de correlação da análise de regressão simples entre os atributos mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de HAsO_4^{2-} pela fração argila + matéria orgânica dos solos das Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima⁽¹⁾

Parâmetro	r	Parâmetro	r	Parâmetro	r	Parâmetro	r
Argila	-0,76*	Al_2O_3 PYR	0,70*	Al_2O_3 OA	0,87*	Al_2O_3 NaOH	0,66*
pHNaF	0,85*	SiO_2 PYR	-0,74*	SiO_2 OA	0,51	SiO_2 NaOH	0,55
Amorfo TOTAL	0,88*	Fe_2O_3 PYR	0,68*	Fe_2O_3 OA	0,71*	Fe_2O_3 NaOH	0,61*

⁽¹⁾Os valores e os respectivos significados dos parâmetros mineralógicos são apresentados nas tabelas 1 e 2. *significativo ao nível de 5% de probabilidade. ^{ns} não significativo

CTA em pH alcalino dificultou a adsorção de HAsO_4^{2-} ; observar os valores negativos e os valores positivos menos expressivos entre teores de SiO_2 das extrações sequenciais e CMAAs (Tabela 5).

Mesmo que o valor elevado de pH desfavoreça a adsorção não específica de HAsO_4^{2-} , o alto valor do coeficiente de correlação entre o teor de material amorfo e CMAAs ($r = 0,88^*$ - Tabela 5) é indicativo do possível efeito combinado da elevada área superficial específica desses minerais aliado a adsorção específica, que independe do sinal da carga de superfície. Como ocorre para o P (GEELHOED; HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 1997), íons arsenato apresentam forte afinidade por grupos hidroxilados da superfície dos minerais, o que favorece a troca de ligantes (HAsO_4^{2-} por OH^- ou OH_2^+) e a adsorção específica (esfera interna ou quimiossorção) do composto (CAMPOS *et al.*, 2013). Mesmo que quantitativamente seja menos expressiva que a adsorção não específica, a quimiossorção é de extrema importância em termos ambientais por se tratar de ligação mais forte e estável entre ligante e colóide do solo (MCBRIDE, 1989; ZANGH; SELIM, 2005).

Com base nos resultados, recomenda-se aplicar o mesmo estudo para a espécie H_2AsO_4^- ajustando-se o pH da solução de saturação para valores inferiores a 6,0. Mesmo com menor força de adsorção da espécie com apenas uma carga negativa, o pH ácido irá favorecer a formação de CTA em detrimento a CTC nessa matriz eminentemente amorfa e promover o aumento da capacidade máxima de adsorção desse poluente.

CONCLUSÕES

- Os solos apresentaram desenvolvimento insipiente e a capacidade máxima de adsorção de HAsO_4^{2-} (CMAAs) na fração argila + matéria orgânica foi baixa (valor máximo de $3,554 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores de CMAAs. O pH básico das soluções de saturação não favoreceu a adsorção da espécie desprotonada com duas cargas negativas HAsO_4^{2-} ;
- A quantidade de argila dos solos foi menos importante que a composição mineralógica dessa fração coloidal na dinâmica de retenção de HAsO_4^{2-} . Os óxidos de Al e Fe amorfos foram os principais responsáveis pela adsorção desse poluente.

REFERÊNCIAS

ARIGONY NETO, J. **Determinação e interpretação de características glaciológicas e geográficas com sistema de**

informações geográficas na Área Antártica Especialmente Gerenciada da baía do Almirantado, ilha Rei George, Antártica. 2001. 84 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

BOLLAND, M. D. A.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. **Australian Journal Soil Research**, v. 14, n. 2, p. 197-216, 1976.

CAMPBELL, A. S.; SCHWERTMANN, U. Evaluation of selective dissolution extractants in soil chemistry and mineralogy by differential X-ray diffraction. **Clay Minerals**, v. 20, p. 515-519, 1985.

CAMPOS, M. L. *et al.* Teor de arsênio e adsorção competitiva arsênio/fosfato e arsênio/sulfato em solos de Minas Gerais, Brasil. **Ciência Rural**, v. 46, n. 6, p. 985-991, 2013.

CAMPOS, M. L. *et al.* Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 6, p.1311-1318, 2007.

DAHLGREEN, R. A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L.W (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy.** Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 430-448.

FIELDES, M.; PERROT, K. W. The nature of allophane in soils - part 3: rapid field and laboratory test for allophane. **New Zealand Journal of Science**, v. 9, p. 623-629, 1996.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.

FRANCELINO, M. *et al.* Geomorphology and soils distribution under paraglacial conditions in an ice-free area of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Catena**, v. 85, p. 194-204, 2011.

GARCÍA-RODEJA, E. *et al.* Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, v. 56, p. 155-183, 2004.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 1.** 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 383-411.

GEELHOED, J. S.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 12, p.2389-2396, 1997.

ISSS WORKING GROUP RB. International Society of Soil Sciences. International Soil Reference and Information Centre. **World Reference Base for Soil Resources.** Rome: FAO, 2006. (World Soil Resources Reports, 103).

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis.** New York: Prentice Hall, 1958. 428 p.

JUO, A. S., KAMPRATH, E. J. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 35-38, 1979.

- LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2087-2094, 2004.
- McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v. 10, p.1-56, 1989.
- McLEAN, E. O. *et al.* Aluminium in soils: I. Extraction methods and magnitude clays in Ohio soils. **Soils Science Society of America Proceedings**, v. 22, n. 5, p. 382-387, 1958.
- MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH_4** . Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, 1953. p. 195
- MELO, V. F. *et al.* Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, p. 2203-2225, 2002.
- MENDONÇA, T. *et al.* Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Península, King George Island. **Antarctic Science**, v. 25, n. 3, p. 389-396, 2013.
- OLIVEIRA, L. M. *et al.* Hidrocarbonetos em solos e sedimentos do entorno da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 1, p.144-156, 2007.
- PEDROTTI, A. *et al.* Relação entre atributos físicos, mineralogia da argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1-9, 2003.
- PFEIFER, H. R. *et al.* Distribution and behavior of arsenic in soils and waters in the vicinity of the former gold-arsenic mine of Salanfe, Western Switzerland. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 93, n. 3, p. 121-134, 2007.
- PIERANGELI, M. A. P. *et al.* Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 2, p. 279-288, 2001.
- POGGERE, G. C. *et al.* Characterization of products of the early stages of pedogenesis in ornithogenic soil from Maritime Antarctica. **European Journal of Soil Science**, v.67, p. 70-78, 2016.
- SAADA, A. *et al.* Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acids complexes: role of humic acid nitrogen groups. **Chemosphere**, v. 51, n. 8, p. 757-763, 2003.
- SANTOS, I. R. *et al.* Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 185-194, 2005.
- SCHULZE, D. G. X-ray diffraction analysis of soil minerals. *In*: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L.W (Ed.). **Quantitative Methods in Soil Mineralogy**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 412-429.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 53, p. 244-246, 1973.
- SIMAS, F. N. B. *et al.* Claysized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p.721-736, 2006.
- SIMAS, F. N. B. *et al.* Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. **Geoderma**, v. 138, p. 191-203, 2007.
- SIMON, G. *et al.* Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenic pyrite. **American Mineralogist**, v. 84, p. 1071-1079, 1999.
- SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, n. 6, p. 1719-1726, 1999.
- SOUZA, J. J. L. L. *et al.* Hydrogeochemistry of sulfate-affected landscapes in Keller Península, Maritime Antarctica. **Geomorphology**, v. 165, p. 55-56, 2012.
- SWAW, W. M. Determination of exchangeable hydrogen and lime requirement of soils. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, v. 34, p. 437-452, 1959.
- TOWNSEND, A. T. *et al.* Lead isotopic signatures in Antarctic marine sediment cores: a comparison between 1M HCl partial extraction and HF total digestion pre-treatments for discerning anthropogenic inputs. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 2, p. 382-389, 2009.
- UGOLINI, F. C. Ornithogenic soils of Antarctica. *In*: LLANO, G. A. (Ed.). **Antarctic Terrestrial Biology**. Washington: American Geophysics Union, 1972. p. 181-193. (Antarctic Research Series, 20).
- YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.
- ZANGH, H.; SELIM H. M. Kinetics of Arsenate Adsorption-Desorption in Soils. **Environment Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6101-6108, 2005.