

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

Nanopartículas de ferro valência zero na imobilização de arsênio e chumbo em
Latossolo contaminado por rejeitos da mineração

Felipe Hipólito dos Santos

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2021

Felipe Hipólito dos Santos
Engenheiro Agrônomo

**Nanopartículas de ferro valência zero na imobilização de arsênio e chumbo em Latossolo
contaminado por rejeitos da mineração**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Santos, Felipe Hipólito dos

Nanopartículas de ferro valência zero na imobilização de arsênio e chumbo em um latossolo contaminado com rejeitos da mineração / Felipe Hipólito dos Santos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2021. 60 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Contaminantes inorgânicos 2. Remediação de solos 3. Mineração I.
Título

AGRADECIMENTOS

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de mestrado.
- Ao meu orientador, Prof. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pelos ensinamentos e confiança.
- Aos professores da Unicentro-PR: Fabrício de Ávilla, Cristiano Pott, Aline Genú, Marcelo Müller, Leandro Alvarenga e Orcial Bortolotto; Ao pessoal da Embrapa Soja: Izilda Calheiros, Adilson de Oliveira e César de Castro; e as professoras do CEMR: Shirlei Doretto e Lumena Pontes, por terem sido importantes em etapas anteriores e contribuído em minha formação.
- Ao professor Marcelo Eduardo Alves (LCE-ESALQ), pela generosidade, amizade e inestimável contribuição.
- Aos professores e pesquisadores Leônidas Carrijo Azevedo Melo (DCS-UFLA), Ricardo Perobelli Borba (IGE-UNICAMP), e Fábio Satoshi Higashikawa (EPAGRI) pelas contribuições e participação na banca de defesa.
- Aos professores Valtencir Zucolotto (IFSC-USP), Hudson Wallace Pereira de Carvalho (CENA-USP) e Antônio Carlos Azevedo (ESALQ-USP), por gentilmente terem cedido a estrutura de seus laboratórios para realização de análises.
- Ao querido Dorival Grisotto (LSO-ESALQ) pelo acompanhamento e ajuda em todas as viagens de coleta.
- Aos meus familiares Catarina, Eugênio (*in memorian*), Roseni, Edson, Romilda, Rosilda, Rosalina, Alfredo (*in memorian*), Valmir (*in memorian*), Romair, Raúl, Caroline, Amanda, Andressa, Eduarda, Elisabete, Sandro, Bruno, e Guilherme, por terem me dado força para seguir meus sonhos e por todo suporte fornecido durante essa caminhada.
- A minha namorada Joice Neli Iurko, pela ajuda na condução do trabalho, carinho, e compreensão.
- Aos colegas de pós-graduação da ESALQ e de outras instituições que contribuíram em diferentes etapas ou durante todo o processo, seja com ajuda na parte experimental, idéias, revisões de texto, bibliografias etc. Dentre eles, destaco os colegas Matheus Bortolanza, Rodrigo, Matheus Araújo, Flávio, Alexys, Kássio, Ruan, Luciana, Matheus Barreto, Rafael, e Welber.
- A todos que contribuíram de alguma forma nessa etapa e em etapas anteriores, meu muito obrigado!

EPIGRAFE

Invictus

*Out of the night that covers me,
Black as the pit from pole to pole,
I thank whatever gods may be
For my unconquerable soul*

*In the fell clutch of circumstance
I have not winced nor cried aloud.
Under the bludgeonings of chance
My head is bloody, but unbowed.*

*Beyond this place of wrath and tears
Looms but the horror of the shade,
And yet the menace of the years
Finds and shall find me unafraid.*

*It matter not how strait the gate,
How charged with punishments the scroll,
I am the master of my fate:
I'm the captain of my soul.*

William Ernest Henley

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1. Histórico e localização da área	11
2.2. Valores orientadores	12
2.3. Propriedades químicas e comportamento arsênio e chumbo na geosfera	13
2.3.1 Arsênio	13
2.3.2 Chumbo	15
2.4. Extratores químicos	16
2.4.1. Extrações totais e semitotais.....	18
2.4.2. Extrações simples	18
2.4.3. Extrações sequenciais	19
2.5. Condicionadores de solo na imobilização de elementos <i>in situ</i>	20
2.5.1 Nanopartículas de ferro	21
2.5.2 Suporte e modificação de nanopartículas de ferro.....	23
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1. Amostragem	25
3.2. Caracterização química do solo.....	25
3.3. Caracterização física e mineralógica do solo e da escória	27
3.4. Caracterização dos materiais sorventes	28
3.5. Preparo dos materiais e incubação com o solo	28
3.6. Teste de lixiviação	29
3.7. Extração sequencial	29
3.8. Análise estatística	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Caracterização química do solo.....	31
4.2. Características físicas e mineralógicas do solo e da escória.....	34
4.3. Características dos materiais sorventes	38
4.4. Extrações única e sequencial	41
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
5. CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS	49

RESUMO

Nanopartículas de ferro valência zero na imobilização de arsênio e chumbo em Latossolo contaminado com rejeitos da mineração

Manter e restaurar a qualidade do meio ambiente são grandes desafios encarados pela população mundial no século 21. O solo é um recurso não renovável na escala humana de tempo e exerce funções ecológicas essenciais para manutenção da vida na terra. Contudo, atividades humanas como a mineração podem, sob determinadas condições, contaminar o solo com resíduos perigosos que contêm elementos potencialmente tóxicos (EPTs). A forma mais comum de tratar solos e resíduos ricos em chumbo (Pb) é favorecer a imobilização do elemento em compostos de baixa solubilidade por meio de fontes de fosfato e carbonato. No entanto, tal estratégia pode mobilizar arsênio (As) e outros EPTs aniônicos quando estes ocorrem em conjunto com Pb. Nanopartículas de ferro valência zero (nFe) apresentam maior reatividade e mobilidade que as estratégias convencionais, e são capazes de imobilizar As e Pb por mecanismos como complexação de superfície, absorção intrapartícula e coprecipitação. A efetividade da remediação pode ser ainda maior quando nFe são utilizadas em conjunto com materiais porosos que aumentam sua estabilidade no solo, tal como o biocarvão (BC). Nesse estudo, amostras de um Latossolo Vermelho contaminado com As e Pb foram coletadas nos arredores da antiga Usina do Calabouço, em Apiaí, São Paulo. Também foram coletadas amostras de escória que, assim como os materiais condicionadores e as amostras de solo, foram caracterizadas quanto à composição química (fluorescência de raios x), e mineralógica (difração de raios x), à morfologia de partículas (microscopia eletrônica de varredura) e à superfície específica (adsorção física de nitrogênio). As amostras foram também submetidas às extrações químicas únicas e sequenciais para avaliar as condições da área, e a efetividade de nFe e nFe/BC em reduzir os teores de As e Pb nas frações mais lábeis do solo. Os difratogramas das amostras de escória revelaram reflexos característicos dos minerais cerusita e anglesita, principais fontes de Pb nas amostras de solo estudadas. Os maiores teores de Pb e As foram encontrados na fração areia, e a concentração média dos elementos na amostra total foi dezenas de vezes maior do que os valores de referência da Agência de Proteção Ambiental do Estado de São Paulo. O condicionamento do solo com nFe/BC reduziu em 98% a concentração de As em comparação ao controle no experimento de lixiviação, enquanto a redução de Pb foi de 80%. Entretanto, somente o condicionamento do solo com nFe/BC ou com nFe não foi suficiente para reduzir os teores de Pb a concentrações inferiores aos limites que classificam os resíduos como não perigosos pelo experimento de lixiviação, de modo que a aplicação dos materiais poderia ser associada a outra(s) estratégia(s) para que melhores resultados fossem atingidos.

Palavras-chave: Mineração, Nanomateriais, Remediação do solo, Sorventes

ABSTRACT

Zero valent iron nanoparticles to immobilize arsenic and lead in an Oxisol contaminated by wastes from mining activities

Sustain and restoring the quality of the environment are major challenges facing society in the 21st century. Soil is a non-renewable resource on the human time scale and plays a key role in the maintenance of life on earth. However, human activities such as mining can under some circumstances contaminate the soil with hazardous wastes containing potentially toxic elements (PTEs). The most common management practice to treat wastes rich in lead (Pb) is to induce the immobilization of the element as low solubility compounds using phosphate and carbonate sources. Nevertheless, such strategy can mobilize arsenic (As) and other anionic PTEs when they occur together. Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) have greater reactivity and mobility than conventional materials and are able to immobilize Pb and As by mechanisms such as surface complexation, intraparticle absorption and co-precipitation. The effectiveness of remediation can be even greater when nZVI are used in combination with porous materials, such as biochar (BC), that increase their stability in the soil. In this study, samples of an Oxisol severely contaminated with As and Pb were collected in the vicinity of the Calabouço facilities, in Apiaí, state of São Paulo, Brazil. Samples from the slag, the conditioning materials and the soil were collected and characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, physical adsorption of nitrogen, in addition to single and sequential extractions. The effectiveness of the materials in reducing the concentration of As and Pb in the most labile fractions of the soil was evaluated before and after amending the soil samples with nFe and nFe/BC. The diffractograms of the slag samples revealed characteristic reflections of cerusite and anglesite that represent the main mineral sources of Pb in the studied soil samples. The highest concentration of As and Pb was found in the sand fraction, and the average concentration of elements in the bulk sample was dozens of times greater than the guiding values of the Environmental Protection Agency of the State of São Paulo. Soil amended with nFe/BC reduced the As concentration in the leaching test by 98% compared to the control, while the Pb reduction was close to 80%. Even so, only soil amendment with nFe/BC or nFe was not able to reduce Pb levels to concentrations below the limit for non-hazardous waste, so that the application of the materials could be associated with other strategies so that better results were achieved.

Keywords: Mining, Nanomaterials, Soil remediation, Sorbents

1. INTRODUÇÃO

O território brasileiro se destaca mundialmente pela riqueza em recursos minerais (IBRAM, 2018). O setor mineral representa 4,2% do produto interno bruto e é responsável por 20% das exportações brasileiras, com destaque para os minérios de ferro, alumínio, manganês e nióbio (Mudd et al., 2017; El Hajj et al., 2019). Estima-se que sejam extraídas anualmente mais de 2 bilhões de toneladas de bens minerais do território brasileiro, que se refletem na geração de, aproximadamente, 1 milhão de empregos diretos (Silva et al., 2012; IBRAM, 2018).

Embora a mineração tenha importância econômica e social para o Brasil, existe preocupação com seus potenciais efeitos na saúde pública e no meio ambiente (Dani et al., 2019; Ng et al., 2019). Impactos ambientais como desmatamento, degradação das funções ecológicas do solo e o acúmulo de grandes quantidades de resíduos em superfície que podem se espalhar no ambiente estão associados à mineração (Weiler et al., 2020). Além disso, entre 1986 e 2015, ocorreram dez acidentes envolvendo resíduos da mineração somente no estado de Minas Gerais (Milanez, 2017), enquanto na região do Vale do Ribeira, no sul do estado de São Paulo, existem solos contaminados com rejeitos de mineração que representam uma fonte de contaminação ativa para rios e moradores da região (Figueiredo et al., 2004; Martins e Figueiredo, 2014).

Resíduos sólidos de mineração são classificados como estéreis ou rejeitos (Silva et al., 2012). Os estéreis são os materiais escavados no decapeamento da mina, geralmente não processados e com baixo ou nenhum valor econômico. Os rejeitos, por sua vez, são resíduos dos processos de beneficiamento a que minerais de valor econômico são submetidos (Silva et al., 2012). Tanto estéreis quanto rejeitos podem conter elementos potencialmente tóxicos (EPTs) e contaminar os solos quando não manejados adequadamente. O grau de risco representado ao ecossistema está relacionado à concentração total e biodisponível do(s) EPT(s), bem como, à especiação química do(s) elemento(s) nos resíduos (McBride, 1994; Alloway, 2013).

De forma geral, os EPTs de maior risco às plantas e aos animais superiores são arsênio (As), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), selênio (Se), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), e zinco (Zn) (McBride, 1994; Alleoni et al. 2005). Alguns desses elementos são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn), enquanto outros não estão associados a qualquer efeito benéfico (Pb, As, Cd e Hg) e podem causar inúmeras doenças em humanos (Sparks, 2005; Brevik e Burgess, 2014).

O solo em torno da antiga Usina do Calabouço, em Apiaí, São Paulo, contém teores de Pb e As que excedem em dezenas de vezes os valores orientadores propostos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). De acordo com os valores orientadores em vigor no estado de São Paulo e no Brasil, medidas de intervenção nesse local são justificadas, pois ainda existe constante fluxo de pessoas e animais na propriedade. O método de avaliação de contaminação proposto pela CETESB preconiza que amostras de solo sejam submetidas à extração semitotal que, por sua vez, utiliza uma combinação de ácidos inorgânicos concentrados associada à uma fonte externa de aquecimento (CETESB, 2014).

A extração semitotal é agressiva e pode superestimar o risco representado a receptores ecológicos haja vista grande parte dos elementos extraídos ser imóvel ou pouco móvel no solo (Krishnamurti et al., 2008; Kumpiene et al., 2017). Por outro lado, esquemas de extração sequencial permitem a obtenção informações mais bem relacionadas à mobilidade e à biodisponibilidade de EPTs principalmente a partir de suas primeiras etapas, as quais consistem em extrações com soluções salinas e soluções de ácidos fracos (Fedotov e Miró, 2008; Gil-Díaz et al., 2017). O manejo de áreas contaminadas com base nos teores biodisponíveis tem sido uma estratégia amplamente

adotada nas últimas décadas em virtude do aumento nos focos de contaminação do solo em termos de ocorrência e tamanho das áreas (Krishnamurti, 2008, Bolan et al., 2014).

Áreas agrícolas e áreas impactadas por resíduos da mineração são, na maioria dos casos, muito vastas e a quantidade de material muito elevada para que os EPTs possam ser extraídos e/ou realocados. Desse modo, sob o ponto de vista econômico, intervenções baseadas no teor total ou semitotal de EPTs mostram-se impraticáveis (Naidu e Bolan, 2008). As estratégias de estabilização por meio da aplicação de materiais sorventes e corretivos capazes de imobilizar EPTs *in situ* são utilizadas como alternativa às técnicas de escavação, transporte e aterro (Kumpiene et al., 2010; Kumpiene et al., 2019). Os materiais sorventes podem ser utilizados isoladamente ou em combinação com outras estratégias que favoreçam a diminuição da biodisponibilidade aos organismos do solo e o risco de propagação dos EPTs no ambiente (Thomé et al., 2019).

Nanomateriais são excelentes sorventes devido à elevada área superficial e alta energia livre de superfície (Maurice e Hochella, 2008). Nanopartículas de óxidos metálicos e materiais de carbono tem sido amplamente utilizadas na remediação de água, solos e sedimentos contaminados com destaque para as nanopartículas de ferro valência zero (nFe), um dos nanomateriais mais estudados e utilizados para remediação ambiental nos últimos 20 anos (Stefaniuk et al., 2016; Zhao et al., 2016; Bui et al., 2017; Visentin et al., 2019). A aplicação de nFe já apresentou bons resultados na remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos persistentes, como hidrocarbonetos halogenados e etenos clorados, bem como, na imobilização de Cr, As, Pb, Hg, Ni e Zn (Chen et al., 2014; Gao et al., 2018; Yu et al., 2019).

As propriedades coloidais e magnéticas que constituem as principais vantagens de nFe em termos de reatividade são, por outro lado, responsáveis pela rápida aglomeração e formação de agregados micrométricos que causam a sedimentação do material (Zhu e Chen, 2019). A sedimentação de nFe em microagregados reduz sua efetividade na imobilização de EPTs no solo. Por esse motivo, estratégias para contornar a rápida agregação de nFe foram desenvolvidas, entre as quais se destaca o fornecimento de um suporte sólido como argila, sílica e biocarvão (Xue et al., 2018). A combinação de nFe com biocarvão é ideal para utilização em solos contaminados com elementos de comportamento químico distinto devido as propriedades singulares de cada material (Wang et al., 2019).

Nesse estudo, objetivou-se (i) avaliar o potencial de lixiviação de EPTs do solo por meio de experimento de lixiviação realizado antes e após o condicionamento do solo com sorventes; ii) avaliar, por meio de extração sequencial, a mudança na labilidade de EPTs causada pela adição de materiais sorventes ao solo; (iii) encontrar a dose de nFe que promova a maior redução nos teores potencialmente lixiviáveis de Pb e As para estudá-la utilizando nFe e biocarvão combinados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico e localização da área

O município de Apiaí está localizado no sul do estado de São Paulo, na região geográfica conhecida como alto do Vale do Ribeira (Figura 1). O Vale do Ribeira, que abrange 32 municípios situados entre os estados de São Paulo e Paraná, é uma região que, de longa data, apresenta intensa atividade mineradora. Tal atividade foi iniciada com a exploração de ouro (Au) em meados do século XVI, seguida pela exploração de prata (Ag), de chumbo (Pb) e de zinco (Zn) (Silva, 2017).

Em 1940 foi inaugurada em Apiaí a primeira usina brasileira de Ag e Pb conhecida como Usina do Calabouço (Figura 1). Essa usina, cujas operações foram encerradas em 1956, efetuava o beneficiamento de minérios lavrados no Vale do Ribeira e em outras minas da região sudeste do Brasil (Martins, 2009; Silva, 2017). Durante o período de operação da usina, áreas situadas ao seu redor receberam subprodutos derivados do beneficiamento de minérios, razão da ocorrência nos solos situados em seu entorno de elevados teores totais de As ($\leq 12.000 \text{ mg kg}^{-1}$) e de Pb ($\leq 68.000 \text{ mg kg}^{-1}$).

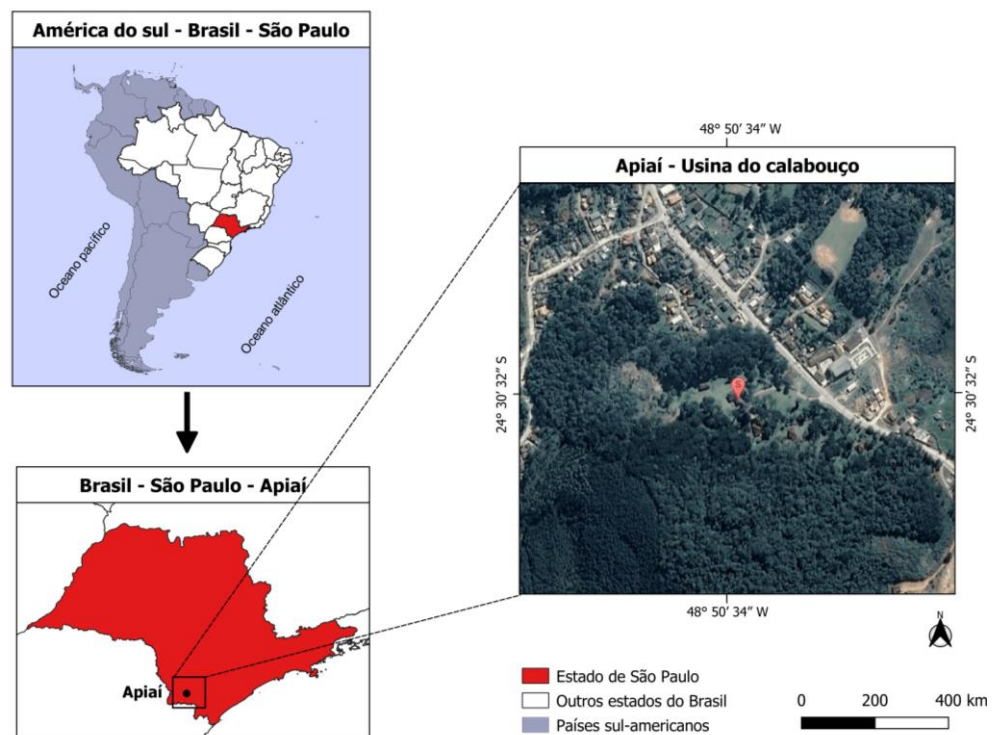


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

Os solos predominantes na área da Usina do Calabouço foram classificados até o segundo nível categórico como Latossolo Vermelho, derivado da alteração de rochas básicas subjacentes (Gabro Apiaí) e, em menor proporção, como Latossolo Amarelo derivado de rochas metassedimentares da Formação Gortuba (CPRM 2009; Martins e Figueiredo, 2014). A mistura entre solo e rejeitos na área da usina poderia eventualmente ter sido classificada como Tecnossolo, que, por sua vez, consistem em solos constituídos por elevados teores de materiais

criados ou modificados por atividades humanas como solos de minas, solos urbanos e solos de aterros sanitários (FAO, 2015). Contudo, apesar das evidentes limitações, como nenhum levantamento pedológico foi contemplado no escopo desta pesquisa, optou-se por tratar as amostras como oriundas de Latossolos.

A partir de 2005, a área da usina passou à responsabilidade do Centro Integrado de Estudos Multidisciplinares (CIEM), que pertence à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) do Serviço Geológico do Brasil. Algumas instalações do antigo empreendimento foram transformadas em alojamento e em salas de exposição com vistas à visitação pública e ao ecoturismo com constante afluxo de pessoas à área, algo incompatível com os níveis de contaminação do solo ocorrentes no local.

2.2 Valores orientadores vigentes no Estado de São Paulo

Solos podem servir tanto como fonte quanto dreno de EPTs (Cruz e Rodrigues, 2021). Em casos em que a concentração de EPTs é superior à esperada para um determinado tipo de solo, pode-se considerar que o excedente em relação aos valores de base seja consequência da atividade humana (McBride, 1994). A contaminação do solo refere-se à ocorrência no mesmo de espécies químicas em teores superiores aos estabelecidos por agências de proteção ambiental e que, por essa razão, causam deterioração ou perda de uma ou mais funções ecossistêmicas como capacidade de suportar plantas e outros organismos, sequestrar carbono ou filtrar e armazenar água (Cruz e Rodrigues, 2021).

No estado de São Paulo, desde 2001, a CETESB utiliza valores orientadores para solo e água subterrânea, definidos como “concentrações de substâncias químicas derivadas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e ao gerenciamento de áreas contaminadas”. Os valores orientadores são revisados a cada quatro anos e estão divididos em (i) valor de referência de qualidade (VRQ); (ii) valor de prevenção (VP); e (iii) valor de intervenção (VI) (Abreu Júnior et al., 2008).

O VRQ é definido como “concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea”, enquanto o VP é definido como a “concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas”. Por sua vez, o VI é definido como “concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico” (CETESB, 2014).

Os VI são definidos de acordo com o uso que se pretende dar para área, sendo que a concentração permitida para uso agrícola é menor que para o uso residencial, que por sua vez é menor que para uso industrial (CETESB, 2016). Outra especificidade é a especificação do elemento, prevista no caso do Cr, que tem valores orientadores diferenciados para Cr hexavalente, mais tóxico a organismos do que o Cr trivalente (CETESB, 2016). Contudo, no caso do As, não há distinção entre valores orientadores para As(III) e As(V), espécies que exibem grande diferença de comportamento e de toxicidade.

Os teores de EPTs em determinado solo podem ter contribuição de fatores geológicos e antrópicos e os elementos podem estar distribuídos de maneira pontual ou difusa (Gräfe e Naidu, 2007). A contaminação antrópica por fontes pontuais pode ser rastreada até um local específico, como curtumes, locais de tratamento de madeira e fossas sépticas, enquanto a contaminação do solo por fatores antrópicos difusos pode ocorrer por meio de atividades

agrícolas, florestais e de mineração (Bradl e Xenidis, 2005; Gräfe e Naidu, 2008). A contaminação do solo em torno da antiga Usina do Calabouço em Apiaí, São Paulo, é um exemplo de contaminação antrópica distribuída de maneira pontual em locais de descarte (Martins e Figueiredo, 2014). O solo apresenta teores de As e Pb que excedem dezenas de vezes os valores orientadores propostos pela CETESB (Tabela 2).

2.3 Propriedades químicas e comportamentos do arsênio e do chumbo na geosfera

2.3.1 Arsênio

O As é um semimetal de número atômico 33 pertencente ao grupo 15 (anteriormente 5a) da tabela periódica. O elemento apresenta configuração eletrônica $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$ e múltiplos isótopos (^{71}As , ^{72}As , ^{73}As , ^{74}As e ^{75}As) que, em sua maioria, possuem meias-vidas com durações de micro a milissegundos, exceto por ^{75}As que é o único isótopo estável do elemento (Arai, 2010). O teor médio de As na crosta terrestre é 2 mg kg^{-1} , sendo encontrado em rochas magmáticas em teores que variam de $0,5$ a $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e em rochas sedimentares com teores compreendidos entre 1 e 13 mg kg^{-1} (Chatterjee et al., 2017). O teor de As em solos não contaminados situa-se entre $0,1$ e 55 mg kg^{-1} ao passo que em solos contaminados o referido teor pode alcançar valores superiores a 20 g kg^{-1} (Wenzel, 2013).

O processo de mineração de Co, Cu, Ni, Pb, Zn e Au, frequentemente produz rejeitos com alta concentração de As devido à presença de minerais que contêm o elemento nos minérios, entre os quais se destacam arsenopirita ($FeAsS$), arsenolita (As_2O_3), olivenita (Cu_2OHAsO_4), mimetita ($Pb_5Cl(AsO_4)_3$) e cobaltita ($CoAsS$) (Zhang e Selim, 2008).

O As é o primeiro elemento na lista de agentes nocivos à saúde humana proposta pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2007), pois apresenta relação comprovada com o desenvolvimento de câncer nos rins, na pele, na bexiga e nos pulmões (Chatterjee et al., 2017). Milhões de pessoas no mundo estão expostas à água potável com concentrações de As superiores aos $10 \mu\text{g L}^{-1}$ propostos como limite de segurança pela Organização Mundial de Saúde (Fendorf e Kocar, 2009). A contaminação da água por As é um problema particularmente sério em países do sudeste asiático como Bangladesh, Índia, Camboja, Nepal e Vietnã (Stuckey et al., 2016).

No Brasil, a contaminação por As já foi registrada no extremo norte do país, na região da Serra do Navio, Amapá, onde águas superficiais foram contaminadas com As nas proximidades de uma área de mineração de Mn (CETEM, 2012). Na região sudeste, a contaminação ocorreu no Vale do Ribeira, onde o As está presente na geologia local e em rejeitos da mineração de Ag, Pb e Zn (Martins e Figueiredo, 2014), e na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, onde está relacionado à geologia e aos sistemas de drenagem de atividades mineradoras (Ng et al., 2019).

O maior risco de entrada de As nas cadeias tróficas está associado ao arroz (*Oryza sativa*) em virtude do mesmo ser cultivado sob condição de inundação, a qual favorece a redução e a mobilização do elemento (Williams et al. 2007; Xu et al. 2008). Além disso, o arroz é uma das poucas culturas eficientes na assimilação de As(III) e na sua exportação para os grãos, fato que representa enorme risco potencial, haja vista o referido cereal servir como alimento básico para metade da população mundial (Seyfferth et al. 2018).

Dentre os quatro estados de oxidação que o As pode apresentar (+5, +3, 0 e -3), aqueles correspondentes às valências +5 [As(V)] e +3 [As(III)] constituem as principais formas inorgânicas do elemento encontradas na

solução do solo (Figura 2). Em solos não impactados por ações antrópicas, tanto o As(V) quanto o As(III) derivam de processos de dissolução oxirredutiva de minerais que contém o elemento sendo encontrados, respectivamente, sob as formas dos ânions arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}) (O'Day, 2006; Fendorf e Kocar, 2009; Fendorf et al., 2010; Campbell e Nordstron, 2014).

As espécies inorgânicas de As podem ser metiladas e combinadas a radicais orgânicos como metilarsina, ácido mono-metilarsônico, ácidos metil e di-metilarsínico, arsenobetaina e roxarsone. Dentre esses compostos, os dois últimos tiveram seus usos proibidos como aditivos em rações de aves por oferecerem risco ambiental quando os resíduos de aviários eram utilizados como fertilizante orgânico em solos agrícolas (Fu et al., 2016). A especiação do elemento nas fases sólida, líquida e gasosa é importante uma vez que as espécies orgânicas de arsênio são menos tóxicas aos organismos do que a inorgânicas que, por sua vez, também diferem entre si quanto suas toxicidades, sendo o As(III) cerca de 100 vezes mais tóxico que o As(V) (Fu et al., 2016; Kobayashi e Agusa, 2019).

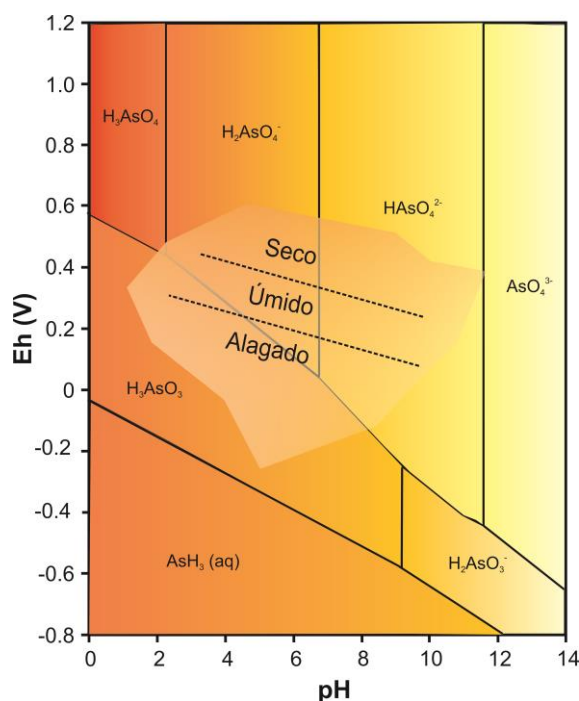


Figura 2. Diagrama de espécies de arsênio em soluções aquosas ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm.). As linhas tracejadas designam o estado de água no solo relatados por Strawn (2018). Solos úmidos referem-se a solos que são inundados sazonalmente em condições subóxicas, enquanto solos secos estão relacionados a condições óxicas e solos alagados a condições anóxicas. Eh = potencial de redução. pH = potencial hidrogeniônico.

A elucidação de mecanismos de interação de íons e moléculas com as superfícies sólidas das micelas coloidais do solo aumenta a possibilidade de previsão dos comportamentos das espécies químicas nesses sistemas. A dissolução de óxidos, por exemplo, pode ser mais lenta quando íons são adsorvidos a eles por meio da formação de complexos binucleares bidentados. Por outro lado, a dissolução pode ser acelerada em decorrência da formação de complexos de superfície bidentados mononucleares (Hesterberg, 2010). A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) vem sendo utilizada para a elucidação de mecanismos de sorção de As em constituintes da fração argila de solos (Gustafsson e Bhattacharya, 2007; Strawn, 2018). Medidas de XAS indicaram a formação do complexo de

superfície bidentado binuclear entre As(III) (H_3AsO_3) e a goethita (Manning et al., 1998) e a gibbsita (Arai et al., 2001). De maneira similar, por meio da associação de XAS às técnicas de relaxamento, foi possível verificar que a adsorção de As(V) (H_2AsO_4^-) pela goethita ocorre em duas etapas representadas pela rápida formação inicial de um complexo de esfera interna monodentado seguida pela lenta formação de uma segunda ligação (Fendorf et al., 1997). A formação de complexos monodentados é favorecida em condições de baixa cobertura, enquanto a formação de complexos bidentados, principalmente binucleados, é favorecida na presença de elevados teores adsorvidos de As (Manning et al., 1998).

2.3.2 Chumbo

O Pb é um metal de número atômico 82 pertencente ao grupo 14 (anteriormente 4a) da tabela periódica (Kabata-Pendias, 2010). Possui quatro isótopos estáveis com abundâncias relativas de 1,4% (^{204}Pb), 24,1% (^{206}Pb), 22,1% (^{207}Pb) e 52,4% (^{208}Pb) que podem ser tanto de origem geogênica quanto derivado dos decaimentos do urânio ou do tório. A proporção de isótopos de Pb é usada para datar minerais e identificar fontes de poluição (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2010). A concentração média de Pb na crosta terrestre é de 15 mg kg^{-1} enquanto os valores variam de 17 a 30 mg kg^{-1} em solos não contaminados (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2010).

Os principais minerais que contêm Pb são galena (PbS), cerusita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4) e piromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] (Kumpiene et al., 2019). O cátion Pb^{2+} (0,160 nm) pode substituir isomorficamente K^+ (0,151 nm) ou Ca^{2+} (0,112 nm) em coordenação cúbica de outros minerais (Steinnes, 2013). Os estados de oxidação Pb^{2+} e Pb^{4+} são estáveis, mas a química ambiental do elemento é dominada pelo íon na forma divalente Pb^{2+} (Hough, 2010). O Pb é um ácido de Lewis e de transição pela classificação de Pearson, que exhibe múltiplas reações de hidrólise em baixos valores de pH e interage tanto com bases fortes (OH^- , PO_4^{3-} e CO_3^{2-}) quanto com bases fracas e de transição (Arai, 2016).

A química do Pb no solo é afetada principalmente pela: (i) adsorção específica à fase sólida; (ii) precipitação de compostos moderadamente solúveis ou altamente estáveis e; (iii) formação de complexos ou quelatos estáveis com a matéria orgânica do solo (Bradl, 2004). A matéria orgânica do solo é o principal componente de interação com o Pb, sendo este um dos motivos pelos quais o elemento é encontrado principalmente na camada superficial de solos agrícolas e urbanos (Strawn e Sparks, 2000; Alleoni et al., 2005); outros motivos para tal comportamento estão relacionados à deposição atmosférica de Pb na camada superficial de solos e à movimentação restrita à matéria orgânica dissolvida.

O cultivo de plantas comestíveis não é recomendado em solos que apresentam teores de Pb superiores a 300 mg kg^{-1} (Finster et al., 2004). Contudo, Pettinelli (2011) reporta níveis de até 2000 mg kg^{-1} Pb como permissíveis para o cultivo de alimentos. A CETESB regulamenta o teor semitotal de Pb de 72 mg kg^{-1} como valor de prevenção e um limite de 150 mg kg^{-1} de Pb para que medidas de intervenção em áreas agrícolas sejam tomadas. O risco de movimentação do Pb do solo para as partes comestíveis das plantas é baixo (McBride, 1994). Em alguns casos, frutos podem ser ingeridos sem danos à saúde, mesmo quando cultivados em solos que apresentam elevados teores fitodisponíveis do elemento, enquanto vegetais folhosos e culturas de raízes podem representar risco para a saúde mesmo quando cultivadas em solos moderadamente contaminados (Pettinelli, 2011).

Devido ao seu ponto de fusão relativamente baixo (327°C), o Pb foi um dos primeiros elementos a ser utilizado em processos industriais. Existem indícios de que o Pb vem sendo utilizado há pelo menos 6000 anos, fato que contribui para que ele seja um dos principais contaminantes inorgânicos encontrados em solos de todas as

regiões do mundo (Weis, 2016). As principais adições antropogênicas de Pb aos solos agrícolas são representadas pelo uso de pesticidas em antigos pomares (Adriano, 2001; McBride et al., 2003), pela aplicação de lodo de esgoto e pela deposição atmosférica (Steinnes, 2013). Em solos urbanos ou que sofreram alto impacto de ação antrópica, tanto combustíveis fósseis contendo aditivos (Pb-tetraetil e Pb-tetrametil) quanto tintas, cartuchos de munição e resíduos de mineradoras, de fundições e de refinarias podem ser importantes fontes do elemento (Steinnes, 2013).

O Pb não é essencial ou benéfico para organismos vivos e tem relação comprovada com doenças que afetam o sistema nervoso central, entre elas o saturnismo, doença comum na antiguidade, e diversas neuropatias (Lelievre et al., 2020). A partir de 1960 a utilização de Pb em segmentos industriais começou a ser substituída, quando possível, por alternativas de menor impacto e permaneceu apenas em setores essenciais como na produção de baterias de carros. A exposição ocupacional, como na prática de soldagem, é a causa mais comum de intoxicação entre os adultos no século 21 (Steinnes, 2013; Scheckel et al., 2016).

O uso de extratores químicos é a estratégia mais utilizada para avaliar a biodisponibilidade de Pb às plantas e o risco representado por solos e sedimentos contaminados a receptores ecológicos (Fedotov e Miró, 2008; Du Laing, 2010). Os principais extratores e métodos de extração são discutidos a seguir.

2.4 Extratores químicos

O impacto ecotoxicológico em relação a organismos do solo, plantas, e consequente entrada na cadeia alimentar são as principais preocupações impulsionando a pesquisa sobre biodisponibilidade de EPTs (Scheckel et al., 2009). Os extratores químicos são uma das estratégias mais utilizadas para avaliar a biodisponibilidade de nutrientes e EPTs às plantas (Fedotov e Miró, 2008; Du Laing, 2010). Os experimentos de extração química realizados em laboratório podem ser divididos em extração única e sequencial (López-Sánchez et al., 2002). As extrações únicas podem solubilizar parcial ou totalmente elementos em função das características do(s) reagente(s) (Figura 3); enquanto os esquemas de extração sequencial visam solubilizar elementos associados a diferentes frações no solo (Davidson, 2013; Bolan et al., 2014).

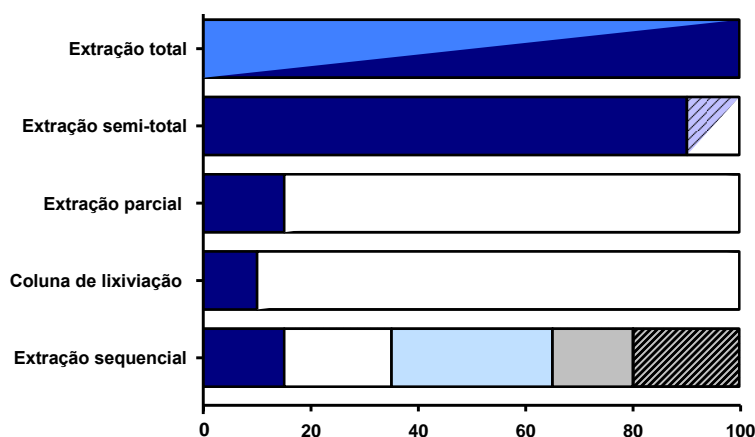


Figura 3. Esquema teórico de extrações químicas utilizadas para estudar a biodisponibilidade de EPTs no solo. Adaptado de Ure e Davidson (2002).

As soluções extratoras (Tabela 1) podem ser separadas em: (i) água; (ii) soluções salinas tamponadas ou não tamponadas; (iii) soluções de ácidos fortes ou fracos diluídos; (iv) soluções complexantes; (v) soluções oxidantes ou redutoras; (vi) resinas, e (vii) combinações entre mais de uma categoria (Abreu et al., 2001; Sobrinho et al., 2009).

Tabela 1. Soluções mais comuns em análises de extração no solo. Adaptado: Du Laing (2010)

Grupo	Reagentes e Concentração	Referência
Soluções salinas não tamponadas	CaCl ₂ 0,01-0,1 mol L ⁻¹	Novozamsky et al (1993)
	NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	Gupta et al (1993)
	NH ₄ NO ₃ 1 mol L ⁻¹	Novozamsky et al (1993)
Soluções salinas tamponadas	CH ₃ COOH/CH ₃ COONH ₄ 1mol L ⁻¹ pH = 5 - 7	Ure et al (1993)
	CH ₃ COOH/CH ₃ COONa 1mol L ⁻¹ pH = 5	Tessier et al (1979)
	MgCl ₂ ·6H ₂ O pH = 7	Tessier et al (1979)
Soluções ácidas diluídas	HCl 0,05 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,0125 L ⁻¹	Mehlich (1953)
	HNO ₃ 0,43 mol L ⁻¹	Groenberg et al (2017)
	CH ₃ COOH 0,1 mol L ⁻¹	Ure et al (1993)
Soluções contendo agentes quelantes	DTPA 0,005 mol L ⁻¹ + * TEA 0,1 mol L ⁻¹ + CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	Lindsay e Norvell (1978)
	CH ₃ COOH 0,02 mol L + NH ₄ F 0,015 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,013 mol L + EDTA* 0,001 mol L ⁻¹	Mehlich (1984)
Soluções contendo agentes oxidantes	H ₂ O ₂ (30%) + HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹	Tessier et al (1979)
	NaOCl pH 8-9,5	Mikutta et al (2005)
Soluções contendo agentes redutores	NH ₂ OH·HCl 25% (v/v) CH ₃ COOH	Tessier et al (1979)
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,3 mol L ⁻¹ + NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹ + 0,5-3g Na ₂ S ₂ O ₄	Mehra e Jackson (1960)
Ácidos concentrados	HF (48%) 29 mol L ⁻¹ + HNO ₃ (69%) 15 mol L ⁻¹ + HClO ₄ (70%) 12 mol L ⁻¹	Hossner (1996)
	H ₂ SO ₄ (98%) 18 mol L ⁻¹	

* TEA – Trietanolamina (C₆H₁₅NO₃)

* EDTA – Ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico dihidratado (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O)

A capacidade de extração de elementos de determinado extrator é limitada, entre outros fatores, pela forma como cada elemento interage com o solo (McBride, 1994). Conforme mencionado anteriormente, o Pb²⁺ pode formar complexos de alta estabilidade com a matéria orgânica enquanto outras espécies como H₃AsO₃⁰ são fracamente retidas (Strawn e Sparks, 2000; Fendorf et al., 2010). No caso de solos contaminados com rejeitos de mineração, parte dos elementos pode ainda fazer parte da estrutura de minerais, que a depender da proporção de ligações covalentes e iônicas, podem apresentar baixa solubilidade. Por consequência, água e soluções salinas são capazes de solubilizar pelo menos parcialmente elementos fracamente sorvidos, enquanto outras frações como elementos ligados a estrutura mineral com maior proporção de ligações covalentes podem resistir às soluções quimicamente agressivas como ácidos concentrados e agentes quelantes (Kumpiene et al., 2017). Reagentes com poder de solubilização crescente são usados em esquemas de fracionamento conforme descrito a seguir (Bacon e Davidson, 2008).

2.4.1 Extrações totais e semitotais

A extração única semitotal assistida por micro-ondas e composta, por exemplo, pela combinação de ácido nítrico concentrado (65%) e ácido clorídrico concentrado (37%) na proporção de 3:1, adicionados a 0,5 g de amostra de solo ou sedimento (24:1) tem sido muito utilizada no estudo de solos contaminados com EPTs (USEPA, 2007). É usual a inclusão de uma amostra padrão com concentração elementar conhecida, e também um ‘branco’ analítico para determinar e corrigir quaisquer efeitos da matriz. A determinação da concentração elementar pode ser realizada por meio de técnicas multielementares, como a espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), ou pela determinação do teor de um analito por vez, como na espectrofotometria de absorção atômica com atomização obtida por chama (FAAS), forno de grafite (GFAAS) ou por geração de hidretos (HGAAS).

As vantagens da extração semitotal residem no menor tempo de digestão, no controle de contaminações e na menor perda de elementos voláteis, o que pode ser um fator significativo no caso de amostras ricas em As e Pb (Abreu e Abreu, 2001). Contudo, os reagentes utilizados não são capazes de solubilizar elementos ligados à fração silicatada, pois estes apresentam solubilidade limitada mesmo em contato com ácidos inorgânicos concentrados, com exceção do ácido fluorídrico (Du Laing, 2010). O ânion fluoreto (F^-) apresenta grande afinidade por cátions polivalentes como Si e Al, e é capaz de complexar Si por meio da formação de SiF_6^{2-} em condições ácidas, liberando os elementos da estrutura mineral (Abreu e Abreu, 2001).

Caso seja do interesse do pesquisador, os teores totais de elementos da amostra podem ser quantificados por espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF), ou obtidos a partir da solubilização da amostra na fusão a altas temperaturas, ou ainda por meio de dissoluções com ácidos inorgânicos fortes sob aquecimento (Hossner, 1996; Du Laing, 2010). A combinação de ácidos inorgânicos é definida de acordo com o tipo de solo. Nesse sentido, o método 3052 (USEPA, 1996), que combina ácido nítrico e fluorídrico (3:1) e envolve aquecimento por microondas ou em chapa aquecedora, foi uma estratégia muito utilizada no passado (Hossner, 1996). No entanto, devido às particularidades no manuseio de HF que impossibilita o uso de vidrarias comuns em laboratório que possuem borossilicatos em sua composição, bem como, pelo fato dos elementos ligados a fração silicatada serem praticamente imóveis no solo, a determinação do teor total foi gradativamente substituída em análises de rotina e esquemas de fracionamento pelo teor semitotal utilizado como representante do ‘teor total potencialmente móvel’ (Bacon e Davidson, 2008; Kumpiene et al., 2017).

2.4.2 Extrações simples

Extrações simples são utilizadas em laboratórios no mundo todo para avaliar o teor de elementos disponível as plantas, sendo que em alguns casos reagentes de constituição diversa são combinados para possibilitar a extração de vários elementos em uma única etapa (Mehlich, 1984). No estado de São Paulo por exemplo, o método recomendado para avaliar a fitodisponibilidade de Cu, Zn, Ni, Cd, Cr e Pb em solos é por meio de uma extração em etapa única com solução DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + TEA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,3 (Lindsay e Norvell, 1979; Abreu et al., 2001).

O TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) é outro exemplo de extração simples, sendo aceito internacionalmente para fins reguladores e de pesquisa (Asselin e Shaw, 2016; Baragaño et al., 2020; Shakya e Ghosh, 2019). O objetivo, ao utilizar o TCLP em estudos ambientais, é avaliar a mobilidade de contaminantes orgânicos ou

inorgânicos presentes em resíduos sólidos, líquidos ou multifásicos (USEPA, 2007). Em alguns países como é o caso da Argentina e dos Estados Unidos, os resíduos sólidos devem ser classificados em perigosos ou não perigosos (Litter et al., 2019), sendo que resíduos perigosos apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, e exigem tratamento e disposição especiais. A solução extratora que compõe o teste TCLP nada mais é que uma combinação de ácido acético glacial e hidróxido de sódio, sendo que o pH e a proporção de cada reagente é definida por meio da realização de um pré-teste (USEPA, 2007). A extração é realizada na proporção de 20:1 entre extrator e resíduos sólidos agitados por 18h a 30 ± 2 rpm. Para que um resíduo seja considerado não perigoso os teores extraídos podem ser de até 100 vezes o limite estabelecido para água potável, ou seja, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ tanto para As quanto para Pb (Litter et al., 2019).

Existem outros testes de lixiviação realizados em uma extração única que podem ou não ser derivados do TLCP como é o caso da norma ABNT NBR 10.005/87, que utiliza os mesmos extratores, e outros que empregam extratores salinos tamponados como cloreto de cálcio (CaCl_2) e nitrato de sódio (NaNO_3) em vez de ácidos fracos (Houba et al., 2002; Sahuquillo et al., 2003; CONAMA, 2009). Os testes de lixiviação mencionados produzem resultados similares aos extraídos nas duas primeiras etapas de esquemas de extração sequencial (Gil-Díaz et al., 2017; Gil-Díaz et al., 2019).

2.4.3 Extrações sequenciais

Procedimentos de extração sequencial seletiva, os quais foram introduzidos na década de 1970, consistem na utilização consecutiva de soluções de constituição e características de extração distintas. O objetivo é estudar como os elementos estão distribuídos no solo em termos de disponibilidade e o quanto estão propensos à mobilização com eventuais alterações (Pierzynski et al., 2005). Alterações nas condições ambientais, sejam naturais ou antropogênicas, podem influenciar a distribuição, a mobilidade, a toxicidade e a especiação de elementos no solo (Kumpiene et al., 2017). As extrações sequenciais seletivas e, mais recentemente, técnicas baseadas em luz síncrotron como XAS, são utilizadas para caracterizar a especiação de EPTs em solos e sedimentos, sendo que ambas apresentam vantagens e limitações quando várias espécies de metais coexistem nas amostras (Scheinost et al., 2003).

De forma geral, os esquemas de extração sequencial utilizam a ordem: (i) sais não tamponados; (ii) ácidos fracos ou sais tamponados; (iii) agentes redutores; (iv) agentes oxidantes e (v) ácidos fortes (Tabela 1). Existem procedimentos de extração sequencial de três etapas, como o BCR original e modificado (Bacon e Davidson, 2008), de cinco etapas (Tessier et al., 1979; Wenzel et al., 2001), de sete etapas (Silveira et al., 2006) e até mesmo de oito etapas (Donahue e Hendry, 2003; Jay et al., 2005).

A adoção de determinado esquema está relacionada aos objetivos do pesquisador e ao elemento estudado, sendo que quanto mais etapas um esquema apresenta, mais especificidade é atribuída à concentração solubilizada em relação a um compartimento específico do solo (Scheinost et al., 2003; Bacon e Davidson, 2008; Davidson, 2013). No entanto, a especificidade e seletividade da maioria das extrações é, muitas vezes, limitada pela complexidade das possíveis reações e cinéticas desconhecidas, sendo que os compartimentos solubilizados são definidos operacionalmente (Du Laing, 2010).

O solo não é composto por partículas discretas, mas sim por uma intrincada mistura de componentes orgânicos, minerais e biológicos (Huang et al., 2007; Kleber et al., 2015). Superfícies minerais naturais podem ser revestidas por finas camadas de precipitados, ácidos orgânicos, biofilmes microbianos etc., em agregados de diversas conformações que podem dificultar a solubilização e o estudo de uma fase específica (Johnston e Tombácz, 2002;

Qafoku et al., 2004). Consequentemente, os extratores utilizados em sequência podem extrair outras frações que não a fração alvo ou a concentração extraída da fração alvo pode ser incompleta e ocorrer redistribuição de analitos entre etapas subsequentes de extração. Além disso, pode ocorrer precipitação de outras/novas fases minerais durante as extrações (López-Sánchez et al., 2002). Ressalvas à parte, o interesse pela extração sequencial é constante, pois os resultados são úteis se interpretados e comunicados adequadamente (Davidson, 2013).

2.5 Condicionadores de solo na imobilização de elementos *in situ*

Vários fatores são importantes na definição da estratégia adequada de remediação de um solo. Dentre eles se destacam a natureza química e a concentração de contaminante(s), os teores biodisponíveis, e o custo de implantação (Komárek et al., 2013; Kumpiene et al., 2019). A caracterização química e mineralógica é importante, pois não é rara a ocorrência de elevados teores totais e baixos teores biodisponíveis de EPTs, ou a ocorrência simultânea de dois ou mais EPTs em concentrações que colocam o ambiente em risco, e que também tornam algumas estratégias de remediação inviáveis (Hiller et al., 2021).

A técnica de imobilização de EPTs *in situ*, também chamada de estabilização ou remediação natural assistida (Adriano et al., 2004), se destaca frente às demais estratégias por causar uma perturbação mínima ao solo e, principalmente, pelo menor custo quando comparada a escavação e tratamento do mesmo (Grafe e Naidu, 2008). Por exemplo, a agência americana de proteção ambiental realizou uma estimativa do tempo e custo necessário para escavar e transportar o solo de uma área de 20,7 km² no estado de Utah, Estados Unidos. A escavação seria realizada até um máximo de 45 cm de solos contendo em alguns pontos até 150,000 mg kg⁻¹ de Pb e 7,520 mg kg⁻¹ de As. O custo foi estimado em US\$ 9.647.000, e o tempo de tratamento de 12 meses (UDEQ, 2015). Áreas como a de Utah contendo EPTs com características químicas distintas e distribuídos em uma grande extensão territorial são comuns nos Estados Unidos, Europa e China, e impulsionaram os estudos com estratégias de menor custo como a imobilização *in situ* seguida pelo gerenciamento de risco.

A imobilização de EPTs *in situ* ocorre por meio da aplicação de condicionadores de solo capazes de induzir processos biogeoquímicos que limitam a mobilidade e a bioacessibilidade dos elementos (Bolan et al., 2014, Komárek et al., 2013). Os materiais utilizados com essa finalidade incluem fóstatos, carbonatos, fosfogesso, biocarvão, nanopartículas metálicas, aluminossilicatos sintéticos e naturais, entre outros (Liu et al., 2017).

O método mais utilizado no tratamento de solos que contém concentrações elevadas de Pb biodisponível é a aplicação de compostos de fosfato ou carbonato que induzem a precipitação do elemento em compostos de baixa solubilidade (Melamed e Ma, 2008; Kumpiene et al., 2019). A aplicação de calcário pode induzir a formação de PbCO₃ que apresenta $K_{ps} = 1,58 \times 10^{-13}$, enquanto a aplicação de fontes de fosfato pode favorecer a formação de compostos Pb₅(PO₄)₃X em que X = F, Cl, Br, ou OH (Kumpiene et al., 2019). A hidroxipiromorfita Pb₅(PO₄)₃OH, por exemplo, é um mineral de baixíssima solubilidade com $K_{ps} 1,58 \times 10^{-77}$ (Lindsay, 1979; Kumpiene et al., 2019). Por outro lado, a utilização de fosfatos e carbonatos pode causar a mobilização de As por meio da competição com fosfato pelos sítios de sorção no solo e/ou da elevação do pH que resulta em menos cargas variáveis positivas (Strawn, 2018; Tiberg et al., 2020).

Quatro fatores são causas importantes de mobilização de As em matrizes ambientais: (i) deslocamento do íon por ânions competidores; (ii) alcalinidade a valores de pH $\geq 8,5$ (iii) redução de arsenato a arsenito, e (iv) dissolução mineral, com destaque para dissolução reductiva de óxidos de Fe e Mn (Fendorf et al., 2010; Stuckey et al., 2016). A utilização de fosfato e calcário esbarra nos fatores (i) e (ii). Boin (2012) testou fontes de fosfato em

condições de campo para imobilizar Pb no solo da Usina do Calabouço. Os resultados demonstraram que embora a rocha fosfática tenha sido capaz de reduzir em até 99% o Pb na fração trocável após seis meses de tratamento no ponto de maior concentração de EPTs, houve um aumento de até 130% do As na mesma fração, que passou de 15 mg kg⁻¹ para 34 mg kg⁻¹.

Desse modo, para que a técnica de imobilização *in situ* possa ser empregada com sucesso no solo da Usina do Calabouço se faz necessário o emprego de materiais capazes de imobilizar ambos os elementos em formas estáveis. Nesse sentido, os nanomateriais de ferro metálico são uma alternativa promissora em relação às rochas fosfáticas para imobilização simultânea de Pb e As.

2.5.1 Nanopartículas de ferro

A nanotecnologia é um dos setores que mais cresce na economia com mais de 1600 produtos comercializados para uso ambiental, pessoal, médico e militar (Vance et al., 2015; Libralato et al., 2017). O termo nanomaterial é utilizado para designar materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm, enquanto a definição de nanopartícula leva em conta duas dimensões com esse tamanho (Mackenzie e Georgi, 2019; Visentin et al., 2019). Em perspectiva, uma célula bacteriana tem um diâmetro médio na ordem de 1 µm (1000 nm). Nanopartículas são encaradas como possíveis soluções para problemas expressivos, como as nanopartículas de Ag exploradas no controle de estirpes bacterianas resistentes a antibióticos (Baptista et al., 2018; Stefaniuk et al., 2016) e nanopartículas de Au que apresentaram resultados promissores em auxiliar a identificação de células animais cancerígenas (Patil et al., 2017; Wang et al., 2019).

As nanopartículas apresentam elevado potencial de aplicação no setor ambiental e tem despertado interesse de pesquisadores em todo mundo (Singh e Misra, 2016; Libralato et al., 2017). A iniciativa NanoRem foi criada em 2013 por um comitê de países europeus interessados em dar subsídio a pesquisa e avaliar a aplicabilidade de estratégias de remediação por meio do uso de processos baseados em nanotecnologia, levando-os da escala laboratorial para aplicação no campo (NanoRem, 2017; Libralato et al., 2017). O projeto teve um orçamento de 14 milhões de euros e foi encerrado em 2017 após o depósito das patentes de nove nanopartículas, entre elas três tipos de nFe modificadas.

Nanopartículas, de modo geral, reagem 25-30 vezes mais rapidamente que partículas de mesma composição nas escalas micrométrica à milimétrica. Tal fato se deve principalmente à alta energia superficial, às interações magnéticas e à relação entre área superficial específica e volume (Waychunas, 2001; Mueller e Nowack, 2010). A alta energia livre superficial resulta da exposição de elétrons das camadas externas que ocorre quando um material apresenta elevada relação superfície/volume. A energia de superfície de um nanomaterial pode ser três a seis vezes maior em comparação à do material como um todo (Maurice e Hochella, 2008).

Conforme o tamanho da partícula diminui, a proporção de átomos na superfície aumenta assim como a tendência de reagir com outros átomos para atingir a estabilização de carga (Mukherjee et al., 2016). A cinética das reações heterogêneas, como as ocorrentes entre sólidos e espécies em solução, é controlada principalmente pela área de contato. Reações desse tipo tendem a ocorrer muito mais rapidamente se a área superficial do sólido é elevada como no caso das nanopartículas (Brown et al., 2017).

O uso de nanopartículas, principalmente de óxidos metálicos e de materiais de carbono, tem sido relatado na remediação de água e sedimentos contaminados (Stefaniuk et al., 2016; Bui et al., 2017), entre os quais se destacam as nFe (Zhao et al., 2016; Lefevre et al., 2016; NanoRem, 2017; Visentin et al., 2019). Características do

material tais como baixa solubilidade e biodegradabilidade, baixa toxicidade de Fe, curto tempo de tratamento e menor custo de produção comparado ao de outras nanopartículas são responsáveis pela sua ampla adoção (Zhang et al., 2019; Visentin et al., 2019; Cai et al., 2019).

A síntese de nFe pode ocorrer por meio de processos de “cima para baixo” ou “de baixo para cima” (Mackenzie e Georgi, 2019). A abordagem “cima para baixo” é realizada na maioria dos casos com limalhas de ferro de tamanho micrométrico submetidas a equipamentos abrasivos como moinhos de bola de aço inoxidável (Li et al., 2009). A abordagem de “baixo para cima” ocorre em laboratório e inicia-se purgando N_2 em água ultrapurificada, seguida pela dissolução de sais de Fe (II) ou Fe (III) e adição de um agente redutor, sendo o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) o mais utilizado (Mackenzie e Georgi, 2019). Há outras abordagens de produção em larga escala como a redução termoquímica de óxidos de Fe, principalmente ferrihidrita que ocorre em escala nanométrica, submetida a altas temperaturas ($\sim 500^\circ C$) na presença de gás H_2 (Visentin et al., 2019; Filip et al., 2019). Este último processo é utilizado pela empresa que comercializa as nanopartículas utilizadas nesse trabalho.

A corrosão do ferro metálico pode produzir vários tipos de precipitados tais como $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e $FeOOH$ que circundam o núcleo de Fe^0 (Crane e Scott, 2012; Liu et al., 2017). Nesse processo há a formação de uma estrutura núcleo/casca com propriedades excepcionais para sorção e redução simultâneas de íons metálicos (Figura 4). O termo sorção é utilizado para descrever interações físico-químicas que, apesar de terem seus mecanismos desconhecidos, resultam no acúmulo de íons na interface sorvente-solução (Sparks, 2019). São englobados pelo termo sorção os mecanismos de adsorção, absorção, polimerização e precipitação (Ford et al. 2001; Violante, 2013).

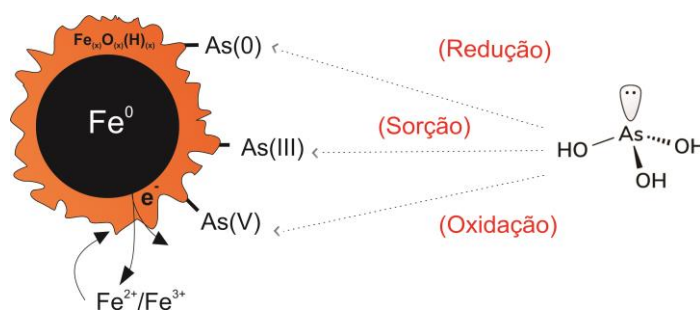


Figura 4. Mecanismos de interação entre nanopartículas de ferro e As(III). O metalóide pode ser tanto reduzido ao seu estado elementar quanto oxidado pela camada de óxidos de ferro.

Vítková et al. (2017) e Gil-Díaz et al. (2017) investigaram a sorção de As por nFe no solo e demonstraram que a coprecipitação foi o principal mecanismo de imobilização nas condições estudadas. Crane e Scott (2012) sugeriram que a eficiência redox e de retenção das nanopartículas está ligada ao seu teor de Fe, sendo que $nFe > Fe_3O_4 > Fe_2O_3 > FeOOH$. A redução de EPTs por nFe pode ocorrer diretamente na superfície da nanopartícula, ou por meio de Fe^{2+} (Figura 4), ou ainda por meio do H_2 produzido na reação com a água (Elliott et al., 2007). O H_2 é um agente redutor conhecido, particularmente no campo da microbiologia descrito como doador universal de elétrons.

O mecanismo específico de remoção de EPTs na interação com nFe depende do potencial padrão de redução (E°) do elemento (Filip et al., 2019). Os mecanismos predominantes para remoção de íons Zn^{2+} e Cd^{2+} com E° próximo ou menores que o Fe ($-0,41 V$) são sorção/formação de complexos de superfície (O’Carroll et al., 2013).

Para metais com E° ligeiramente superiores ao do Fe, como Pb^{2+} e Ni^{2+} , a imobilização pode ocorrer por redução e sorção, enquanto para metais com E° muito mais positivo que o do Fe, como Cu^{2+} e Hg^{2+} , os principais mecanismos de interação são redução ao estado elementar e precipitação (O'Carroll et al., 2013; Zou et al., 2016; Filip et al., 2019).

2.5.2 Suporte e modificação de nanopartículas de ferro

A energia livre e as propriedades magnéticas que constituem as principais vantagens de nFe em termos de reatividade também são responsáveis por problemas como a rápida aglomeração, passivação, baixa capacidade de transporte e menor capacidade de transferência de elétrons (Elliott et al., 2007; Zhu e Chen, 2019). Quando aplicadas ao solo as nFe puras tendem a aderir às partículas orgânicas e minerais para atingir a estabilização de cargas. Tal adesão dificulta o movimento das nFe no solo e na água, e conseqüentemente, tendem a reduzir sua eficiência de sorção (Wang et al., 2017).

Diversas estratégias para controlar a rápida agregação das nFe foram desenvolvidas. Dentre elas, destacam-se as modificações de superfície por meio do uso de aditivos, surfactantes e polímeros, bem como o fornecimento de um suporte sólido em materiais porosos como argila, sílica e biocarvão (Singh e Misra, 2016; Xue et al., 2018; Wang et al., 2019). Algumas dessas modificações podem inviabilizar economicamente a aplicação ambiental de nFe ou conferir propriedades indesejáveis para remediação ambiental como a dopagem com metais nobres e a sulfidização. Nesse sentido, a combinação de nFe com biocarvão parece ser a alternativa ideal haja vista se tratar de um suporte de baixo custo, ambientalmente amigável e que pode ser utilizado em solos contaminados com elementos de comportamento químico distinto (Wang et al., 2019).

Os biocarvões são produtos de carbono pirolisado produzido pela combustão incompleta de materiais orgânicos sob condições limitadas de oxigênio (Li et al., 2017). Os biocarvões são um contínuo de materiais orgânicos carbonizados que exibem ampla gama de propriedades (Sohi et al., 2010; Pignatello, 2013) e que podem apresentar diversos grupos funcionais e elevada área superficial quando produzidos sob condições de pirólise ajustadas a essa finalidade (Asere et al., 2019; Qian et al., 2017). A biomassa utilizada e as condições de pirólise são os principais fatores envolvidos nas características do produto final, que pode variar em teor de cinzas, área superficial, grau de aromaticidade etc. (Wang et al., 2019; Zhang et al., 2019).

O suporte de nFe com biocarvão oferece vantagens como: (i) potencial controle da agregação das nanopartículas; (ii) redução da velocidade de oxidação e de hidrólise em água; e (iii) pré-concentração de contaminantes em torno do nFe por meio da adsorção (Bakshi et al., 2018; Chen e Zhu et al., 2019). Apesar da capacidade de biocarvões em sorver As ser baixa, pois a maioria dos biocarvões apresenta predominância de cargas negativas (Zhao et al., 2019), sua capacidade de sorver cátions e de estabilizar a superfície de nFe indicam a combinação desses materiais como estratégia promissora para a imobilização de EPTs no solo estudado (Asere et al., 2019; Qian et al., 2017).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Amostras de solo e escória da camada superficial (0 - 25 cm) foram coletadas nos arredores da antiga Usina do Calabouço (P1), em Apiaí – SP (Figura 5). O solo do local apresenta elevados teores de EPTs distribuídos de forma pontual na área, sendo a coleta direcionada por mapas de estudos prévios (Martins e Figueiredo, 2014; Boim et al., 2020).

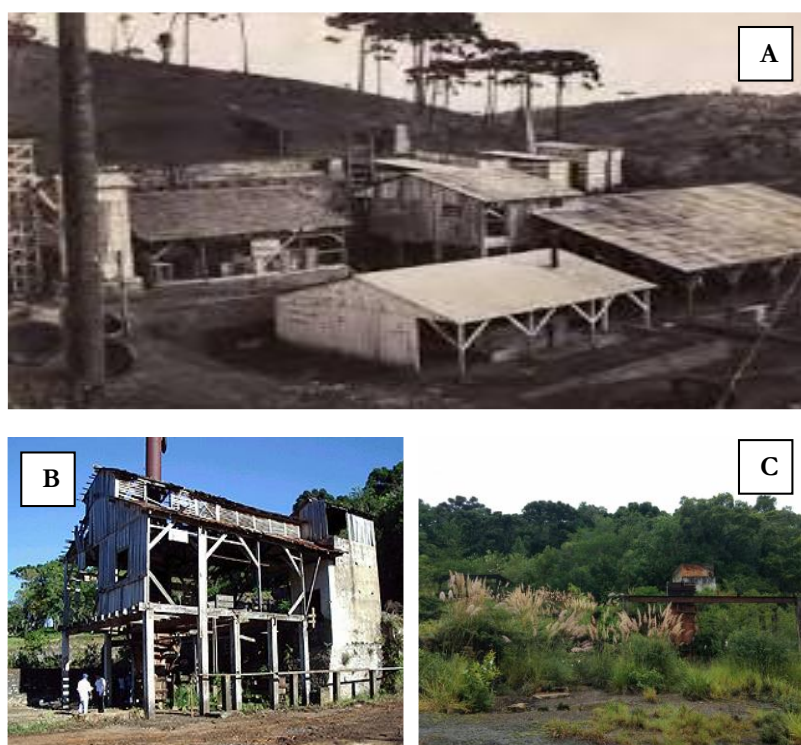


Figura 5. (A) Usina do Calabouço em 1942. Fonte: Martins (2009). (B) Ruínas da usina na época de implantação do CIEM. Fonte: Di Giulio (2004). (C) Ruínas da usina em 2020.

Amostras de solo foram também coletadas na camada 0-25 cm em um ponto localizado a cerca de 1 km da sede da usina (P2). Tal amostragem visou a obtenção de material cuja composição química pudesse ser utilizada como concentração de base para os elementos avaliados. Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, homogêneas e peneiradas (< 2 mm), para posterior realização de análises químicas e condução dos experimentos.

3.2 Caracterização química do solo

Amostras de 10 g de terra fina seca ao ar (TFSA) receberam 25 mL de água deionizada, e foram agitadas por 1 min, seguidos por 60 min de repouso antes das determinações de pH e condutividade elétrica (CE) (Teixeira et al., 2017). O teor de carbono foi estimado por meio da oxidação de 0,5g de amostras de TFSA com 5 mL $K_2Cr_2O_7$

0,167 mol L⁻¹ + 5 mL H₂SO₄ (18 mol L⁻¹), e aquecimento de 170°C por 30 min, sendo o extrato na sequência titulado com sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O] 0,2 mol L⁻¹ e solução indicadora de *o*-fenantrolina. Foram utilizados seis “brancos” controle, três com e três sem aquecimento para calcular a perda de dicromato durante o aquecimento (Sá Mendonça e Matos, 2005).

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada pelo método de troca compulsiva (Gillman e Sumpter, 1986; Sumner e Miller, 1996). Amostras de 2 g de TFSA foram colocadas em tubos de centrífuga de 30 mL, e as massas registradas. Em seguida foram adicionados 10 mL de água deionizada e os tubos agitados por 1 h. A condutividade elétrica e o pH das suspensões foram checados e foi necessária a extração de elementos solúveis com 20 mL de etanol 70% em água e, 20 mL de etileno-glicol 10% em água. Os sobrenadantes foram descartados após o processo.

Na sequência, 10 mL de solução de cloreto de bário (BaCl₂) 0,2 mol L⁻¹ + cloreto de amônio (NH₄Cl) 0,2 mol L⁻¹ foram adicionados aos tubos e agitados por 2 h. A seguir, foram adicionados 20 mL de BaCl₂ 0,05 mol L⁻¹ aos tubos, agitados em Vortex, centrifugados e o sobrenadante descartado. O solo foi lavado três vezes com alíquotas de 20 mL de solução BaCl₂ 0,002 mol L⁻¹ para trazer a solução do solo à força iônica 0,006 mol L⁻¹, conforme sugerido pelos desenvolvedores do método. Os tubos foram então pesados e o conteúdo utilizado para estimar o volume entranhado da solução de BaCl₂. Na sequência, foram adicionados 10 mL de solução de MgSO₄ 0,005 mol L⁻¹ para iniciar a troca compulsiva de Ba²⁺ por Mg²⁺. Os tubos foram novamente agitados em vortex e deixados em repouso por 1 h. A CE da suspensão foi comparada com o da solução de referência de MgSO₄ 0,0015 mol L⁻¹ e não foram necessários incrementos. O pH da suspensão foi medido em um potenciômetro digital e também não foi necessária a adição de soluções ácidas ou básicas. Os tubos permaneceram em repouso por uma noite e dada a ausência de alterações nos valores de pH e de EC, a massa de solo foi aferida para realização dos cálculos.

O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi estimado a partir da titulação potenciométrica do extrato com três concentrações de eletrólito e sete adições de soluções ácidas ou básicas (Raij e Peech, 1972; Alleoni e Camargo, 1994). As concentrações de eletrólito utilizadas foram 0,001 mol L⁻¹; 0,01 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de KCl e adições de 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 mL HCl 2 mol L⁻¹ e 0,1 mL NaOH 1 mol L⁻¹. Foram realizados inúmeros pré-testes para se chegar às adições adequadas de ácido e base, sendo que por fim cada combinação foi realizada em triplicata. As amostras foram agitadas em intervalos regulares e permaneceram nos tubos por 24 h antes da determinação potenciométrica (Raij e Peech, 1972).

A determinação do teor elementar semitotal nas amostras de solo coletadas em P1 e P2 seguiu o método 3051 A (USEPA, 2007), no qual 0,5 g de TFSA recebeu 9 mL de ácido nítrico (65%) e 3 mL de ácido clorídrico (37%) antes de ser levada ao forno microondas. Para controle de qualidade e validação do método foi utilizada como amostra padrão, a RM-Agro E2002a, Solo, certificada pelo consórcio entre Embrapa Pecuária Sudeste e diversas instituições de pesquisa. Após a digestão, o extrato foi filtrado com filtro Whatman N° 42 e seu volume diluído em balões de 100 mL com água ultrapura.

A determinação dos teores de As, Cd, Pb, Zn, Cu, Co, Cr, Hg, Ba, Mo e Fe foi realizada por ICP-OES, equipamento Thermo Fisher iCAP 6000, que apresenta limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹ para Fe e de 0,01 mg L⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Soluções multielementares contendo As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn de 0,01 a 1 mg L⁻¹ foram utilizadas para elaboração da curva de calibração contendo ítrio como padrão interno.

Amostras de TFSA coletadas no P1 foram fracionadas fisicamente para análise química. Amostras de 40 g foram dispersas com solução NaOH 1 mol L⁻¹ e agitação de 50 rpm por 16 h. Posteriormente, foi utilizada uma

peneira de abertura 53 μm (270 mesh) para separação da fração areia, que foi seca em estufa a 60°C, e então moída com auxílio de um conjunto almofariz e pistilo para facilitar a solubilização dos elementos. A mistura de silte e argila foi separada por meio de diversos ciclos de centrifugação de 5 min a 700 rpm calculados de acordo com o raio do rotor da centrífuga. Procedeu-se a lavagem da fração silte até que indícios da presença de argila dispersa não pudessem ser observados, enquanto a fração argila foi floculada com solução de HCl 1:1 e o sobrenadante sifonado. A determinação do teor semitotal de elementos nas diferentes frações foi realizada conforme descrito nos parágrafos anteriores.

3.3 Caracterização física e mineralógica do solo e da escória

A análise granulométrica foi realizada de acordo com o método da pipeta (Donagemma et al., 2017). A caracterização da composição mineralógica foi realizada por meio de difratometria de raios X (DRX). Inicialmente uma subamostra foi seca, peneirada, moída e submetida à DRX para análise geral e planejamento de eventuais tratamentos. O mineral halita foi utilizado como padrão interno (5% m/m) para corrigir a posição de reflexos característicos. Após obtenção e análise do primeiro difratograma, decidiu-se pela realização de pré-tratamentos para facilitar a dispersão e concentração de frações específicas.

A matéria orgânica foi removida por meio da agitação de 10 g de TFSA com 30 mL de hipoclorito de sódio (NaOCl) 6% ajustado a pH 8,5 por 12 h (Shang e Zelazny, 2008). A utilização de NaOCl apresenta diversas vantagens em relação ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na remoção da matéria orgânica, como menor alteração na fração oxidada, menor dissolução de minerais carbonatados e maior eficiência de remoção da matéria orgânica (Mikutta et al., 2005).

A amostra foi então dividida em duas subamostras, sendo que uma foi submetida à remoção de óxidos de Fe com solução de citrato de sódio 0,3 mol L^{-1} + bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} + 3 g de ditionito de sódio. O procedimento foi realizado em banho-maria (85 °C), temperatura limite para evitar a dissolução de outros minerais (Shang e Zelazny, 2008). A segunda subamostra com Fe foi dispersa, e as frações separadas da mesma forma descrita para o fracionamento físico. A fração areia e a fração silte foram então seca em estufa à 60 °C, e preparadas em lâminas desorientadas para difração (Soukup et al., 2008; Donagemma et al., 2017).

A fração argila desferrificada foi subdividida e uma subamostra foi saturada com potássio (K^+) utilizando solução KCl 1 mol L^{-1} (Donagemma et al., 2017), enquanto a outra foi saturada com Mg^{2+} por meio de solução MgCl_2 1 mol L^{-1} e, depois, etileno glicol. As amostras foram então preparadas em lâminas orientadas pelo método de gotejamento. Tratamentos térmicos a 350°C e 500 °C foram realizadas nas lâminas saturadas com K^+ visando à diferenciação entre filossilicatos não-expansivos ou com diferentes graus de expansividade (Harris e White, 2008).

Amostras de escória foram moídas em moinho tipo bola e então preparadas em lâminas em pó (Soukup et al., 2008). As lâminas da fração areia, silte e argila, bem como de escória moída, foram submetidas à difratometria em um equipamento Rigaku Geiger Flex operado a 30 kV com fonte de radiação Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) e monocromador de grafite. A velocidade do goniômetro foi de 0.02°2 θ s^{-1} e os reflexos detectados no intervalo entre 3 e 60 °2 θ .

3.4 Caracterização dos materiais sorventes

Os materiais testados no trabalho foram adquiridos da empresa Nano Iron Ltd., localizada em Topólova, República Tcheca. Vários pesquisadores em âmbito internacional adquirem os materiais sintetizados pela empresa devido à qualidade e homogeneidade do material, empregado tanto em estudos acadêmicos quanto em escala comercial (Fajardo et al., 2019; Vítková et al., 2018; Gil-Díaz et al., 2019). As nFe são produzidas por meio da redução físico-química de nanopartículas de ferrihidrita a altas temperaturas (350–600 °C) sob atmosfera de H₂ enquanto a produção/pirólise de nFe/BC é realizada à 750°C (Gil-Díaz et al., 2017; Visentin et al., 2019).

O teor elementar total dos materiais foi determinado por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD-XRF). A área superficial específica (ASE) foi calculada por meio da adsorção física de gás nitrogênio (N₂) utilizando a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). As amostras foram dispersas em etanol e secas sob atmosfera de N₂ e, na sequência, levadas à câmara de degaseificação onde permaneceram por 20 h a 40°C para remover água, gás carbônico e/ou outros adsorbatos. As leituras foram realizadas a 77,3 K (-195,85 °C).

Para avaliar as fases cristalinas nos materiais, amostras de nFe e nFe/BC foram submetidas à análise de DRX. As fases cristalinas foram identificadas pela combinação de pelo menos dois reflexos característicos de cada fase coletados no intervalo de 10-80° 2 θ (Liu e Lowry, 2005; Ribas et al., 2017).

O potencial zeta (ζ) e o tamanho médio de nFe foram obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em suspensões de 0,1 mg L⁻¹ de nFe moídas, suspensas em água deionizada e sonicadas durante 10 min (Ribas et al., 2019). A morfologia das partículas foi observada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento Hitachi TM3000 operado a tensão de aceleração de 5-15 kV.

3.5 Preparo dos materiais e incubação com o solo

Nanopartículas puras de ferro zero valente são altamente reativas e pirofóricas quando em contato com o ar (Ribas et al., 2017). Por esse motivo, fabricantes do material em larga escala realizam a passivação superficial das partículas com uma fina camada de óxidos por meio da injeção controlada de oxigênio ao final do processo de obtenção do material (Ribas et al., 2017). O procedimento implica em maior segurança de manuseio e menores custos de transporte comparado às nanopartículas não estabilizadas, mas também leva à redução da reatividade do material em um primeiro momento. A recuperação da alta reatividade é realizada pela dissolução dos óxidos em um processo genericamente denominado de “ativação” (Ribas et al., 2019).

A ativação foi realizada por meio do preparo de uma suspensão na proporção 1:4 de nFe em água, agitada a 11.500 rpm por 10 min com um UltraMixer Turrax (IKA). A suspensão foi mantida por 48 h em um recipiente vedado e coberto com papel alumínio. Na sequência, o material foi ressuspensão em dois ciclos de agitação à 11.500 rpm de 1 min, com 1 min de intervalo entre os ciclos (Ribas et al., 2017). Subamostras de 100 g de TFSA foram pesadas e tratadas com as doses 1; 2; 3; 4; e 5 % de nFe (m/m). O solo foi incubado por 60 dias mantendo-se a capacidade máxima de retenção de água entre 60 e 70% (Gil Diaz et al., 2017). Posteriormente, o solo foi seco e peneirado novamente (≤ 2 mm) para execução do teste de lixiviação e da extração sequencial.

Após análise estatística dos resultados das extrações iniciais, a dose de 3%, que equivale a 30 g kg⁻¹, foi selecionada para utilização em combinação com biocarvão por não ter apresentado diferença estatística significativa em relação às maiores doses. Dessa forma, quatro subamostras de 100g de solo receberam doses equivalentes a 75 g

kg⁻¹ de nFe/BC (3% Fe). As amostras foram incubadas nas mesmas condições descritas anteriormente, antes de serem submetidas ao teste de lixiviação e extração sequencial.

3.6 Teste de lixiviação

O pré-teste preconizado pelo método 1311 foi realizado para seleção do extrator adequado (USEPA, 2007). Amostras de TFSA foram moídas e passadas em peneira 18 mesh para obtenção de partículas ≤ 1 mm, das quais 5 g foram pesadas, transferidas para béqueres de 500 mL que também receberam 96,5 mL de água reagente (USEPA, 2007). A mistura foi agitada vigorosamente por 5 min com um agitador magnético e o pH medido após esse intervalo. Como o valor de pH foi menor que 5, foram adicionados 3,5 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e a agitação foi retomada por 10 min a 50° C conforme sugerido pelo método. Uma nova leitura do valor de pH foi realizada, a qual indicou a utilização do extrator '1' descrito a seguir.

Amostras de 1 g de TFSA foram colocadas em contato com 20 mL de solução CH₃COOH 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,065 mol L⁻¹, pH 4,9 (n=3). A mistura foi agitada a 30 rpm por 18 h a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), e posteriormente centrifugada a 2000 g por 15 min (Gil-Díaz et al., 2017; Litter et al., 2019). O extrato líquido obtido foi filtrado, e a determinação executada via ICP OES para quantificação de As, Pb, Hg, Zn, Cr, Ba, Cd, Se e Ag (Litter et al., 2019).

3.7 Extração sequencial

A disponibilidade relativa de EPTs no solo foi avaliada pelo esquema de extração sequencial proposto por Tessier et al. (1979) e parcialmente modificado por Gil Diaz et al. (2014), que teoricamente extrai os elementos na fração trocável (F1), ligado a carbonatos (F2), ligados à matéria orgânica (F3), ligado a óxidos de Fe e Mn (F4), e residual (F5). Inicialmente, 2,5 g de amostras de TFSA foram colocadas em tubos falcon de 50 mL aos quais foram adicionados 25 mL de solução MgCl₂ 1 mol L⁻¹ a pH 7. Os tubos foram levados à mesa agitadora regulada para 120 batidas por minuto onde permaneceram por 1h. Na sequência, os tubos foram centrifugados a 3500 rpm por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro quantitativo faixa azul (filtragem lenta, nº 42), e o volume completado em balões volumétricos de 25 mL. Os extratos foram acidificados para evitar a precipitação de analitos e proliferação de microorganismos, e então acondicionados em tubos tipo falcon de 15 mL mantidos sob refrigeração até a determinação dos teores dos elementos por ICP OES.

O resíduo da etapa anterior recebeu 25 mL de solução CH₃COONa/CH₃COOH 1 mol L⁻¹ pH 5. Os tubos foram brevemente agitados em vórtex para desagregar o solo do fundo dos tubos e garantir o contato com o extrator. Na sequência, os tubos foram agitados por 5 h, centrifugados, filtrados e o volume completado da mesma forma descrita na etapa anterior.

O resíduo da etapa anterior recebeu 25 mL de solução NH₂OH.HCl 0,04 mol L⁻¹ dissolvida em 25% de CH₃COOH. Os tubos foram brevemente agitados vórtex, e depois em banho-maria (90 °C) por 6 h; depois disso, foram tratados nas mesmas condições descritas na primeira etapa.

Os resíduos da etapa anterior passaram então por um processo de extração em três etapas: (i) o resíduo recebeu 5 mL de H₂O₂ (30%) e, 3 mL de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ e os tubos foram agitados em banho-maria (85 °C) por 5 h; (ii) foram adicionados 2 mL de H₂O₂ (30%) e a suspensão agitada por mais 1 h nas mesmas condições; (iii)

foram adicionados 15 mL de NH_4NO_3 1 mol L^{-1} e os tubos agitados por 10 min a temperatura ambiente. Os tubos foram centrifugados e tratados nas mesmas condições descritas na primeira etapa.

Por fim, o resíduo da etapa anterior foi seco em estufa de circulação forçada de ar (40°C), moído com almofariz/pistilo, transferido para frascos de teflon utilizando papel manteiga, e submetido à extração com 9 mL de HNO_3 p.a. (69%) e 3 mL de HCl p.a. (37%). Os tubos foram vedados e submetidos ao aquecimento em microondas programado para aumento da temperatura até 175°C durante 5 min e 30 s, manutenção da temperatura de 175°C por 4 min e 30 s, e então 15 min de resfriamento. Por fim, os extratos foram filtrados, o volume completado em balões de 100 mL, dos quais uma alíquota de 15 mL foi separada para leitura em ICP OES.

3.8 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância ($p < 0,05$). Os pressupostos de normalidade dos erros e homogeneidade de variâncias foram testados por Shapiro-Wilk e Bartlett. O teste de Tukey ($p < 0,05$) em delimitamento inteiramente casualizado foi utilizado para comparação dos resultados quantitativos das doses de nFe e das fontes (nFe e nFe/BC), pois os resultados apresentaram distribuição normal e homogeneidade de variâncias com este teste, o que não ocorreu quando foram utilizados testes de regressão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química do solo

Nas amostras de solo coletadas no P1 (ponto mais próximo a usina) a concentração média em teores semitotais de As foi 10.926 mg kg⁻¹, e para Pb 37.781 mg kg⁻¹ ($n = 3$). Na tabela 2, a composição química das amostras de solo é comparada aos valores orientadores propostos pela CETESB (CETESB, 2014).

Tabela 2. Composição elementar de amostras de solo coletadas no P1 e P2 da Usina do Calabouço ($n = 3$).

Elemento	P1	P2	VRQ	VP	VIA	VIR	VII
				<i>mg kg⁻¹</i>			
As	10.926 ± 275	8,4 ± 4,1	3,5	15	35	55	150
Cd	144 ± 6	5,2 ± 1,0	< 0,5	1,3	3,6	14	160
Pb	37.782 ± 2.405	33,2 ± 2,2	17	72	150	240	4.400
Zn	14.062 ± 235	68,9 ± 8,3	60	86	1.900	7.000	10.000*
Cu	733 ± 48	109,6 ± 1,9	35	60	760	2.100	10.000*
Co	13 ± 1	12,3 ± 0,6	13	25	35	65	90
Cr total	32 ± 1	87,8 ± 0,7	40	75	150	300	400
Cr hexavalente	**	**	**	**	0,4	3,2	10
Hg	3,3 ± 1	***	0,05	0,5	1,2	0,9	7
Ba	132 ± 10	65.0 ± 0,8	75	120	500	1.300	7.300
Mo	***	***	< 4	5	11	29	180

VRQ – Valor referência de qualidade de acordo com a legislação regional para o estado de São Paulo (CETESB, 2016); VP – Valor de prevenção; VIA – Valor de intervenção agrícola; VIR – Valor de intervenção para áreas residenciais; VII – Valor de intervenção para áreas industriais.

* Valor limite adotado de 1% do peso seco do solo 10.000 mg kg⁻¹ (CETESB, 2016).

** Espécie não determinada.

*** Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento.

A área da usina serve atualmente como ponto de ecoturismo e atividades culturais que não se enquadram em nenhuma das classes previstas pela CETESB (CETESB, 2014). No entanto, mesmo ao considerar os valores mais permissivos previstos para áreas industriais, em que o risco de exposição ao solo é teoricamente menor do que de outros usos, o conteúdo de As é dezenas de vezes maior que o VII proposto pela agência (CETESB, 2016). A concentração de Pb e Zn também foi maior que o VII, enquanto para Cd e Hg as concentrações encontradas foram maiores que o valor de intervenção para uso agrícola e residencial.

A análise semitotal das frações segregadas mostrou que a concentração média na fração areia é de 12.887 mg kg⁻¹ para As, e 40.857 mg kg⁻¹ para Pb, enquanto a concentração nas amostras de silte foi 7.410 mg kg⁻¹ para As e 38.125 mg kg⁻¹ para Pb, e de 6.808 mg kg⁻¹ de As e, 18.447 mg kg⁻¹ de Pb nas amostras de argila. Ao comparar a concentração dos elementos selecionados, a concentração de Pb foi 121% maior na fração areia do que na fração argila, enquanto a diferença foi 89% para As comparando as mesmas frações. A fonte da contaminação é um bom indicativo do tamanho das frações em que os EPTs estarão concentrados (Gräfe e Naidu, 2008). Quando a fonte de contaminantes é líquida ou gasosa, como em soluções utilizadas no tratamento de madeira, pesticidas, vapores de

combustíveis etc., a maior concentração de metais é encontrada associada a partículas de tamanho de argila, já que essa fração é mais reativa no solo devido a sua maior densidade superficial de cargas. A técnica de lavagem do solo *ex situ*, por exemplo, é utilizada em alguns casos para remover as frações mais finas do solo e os EPTs a ela associada. Williford et al. (1999) separaram as frações de solos contaminados com Pb em estandes de tiro e relataram que a concentração do elemento em partículas na faixa de 600 a 2000 μm ($\geq 550.000 \text{ mg kg}^{-1}$) era maior do que a concentração em partículas menores que 63 μm ($\geq 30.000 \text{ mg kg}^{-1}$).

Era esperado que a maior concentração de Pb e As fosse encontrada na faixa de tamanhos $\geq 53 \mu\text{m}$ no solo coletado no P1 em Apiaí em virtude da fonte de contaminação particulada. Não obstante, como os resíduos estão depositados na superfície do solo há, pelo menos, 65 anos, os elementos que compõem as escórias (Figura 10) foram e continuam sendo liberados pelas reações de intemperismo e, ao menos parcialmente, sorvidos nas frações mais finas do solo, motivo pelo qual foram determinados valores médios de 6.808 mg kg^{-1} de As e, $18.447 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb na fração argila. Além disso, a deposição atmosférica pode ter constituído uma importante fonte de As e Pb nas frações mais finas da camada superficial do solo (Steinnes, 2013), uma vez que a usina realizava fundição de minérios ricos em As e Pb facilmente volatilizados e depositados na superfície do solo pela chuva ou pela ação da gravidade, e que as amostras em questão foram coletadas na profundidade de 0 a 25 cm no P1 próximo à usina.

A concentração semitotal de As e Pb foi centenas de vezes maior no P1 do que no P2, o que é coerente com os resultados relatados por Martins e Figueiredo (2014), que usaram a técnica de XRF para determinar a concentração total dos elementos em amostras de diversos pontos da área. Valores de concentração total tão altos quanto 20 e 30 g kg^{-1} de As foram relatados por outros pesquisadores em solos próximos a locais de descarte de rejeitos de mineração, sendo que é esperado que as concentrações diminuam drasticamente com o aumento na distância do local de origem (Zhang e Selim, 2008; Sprague e Vermaire, 2019). A concentração semitotal em amostras coletadas no P2 foi de 8 mg kg^{-1} para As, e de 33 mg kg^{-1} para Pb ($n=3$), valores próximos à concentração média relatada em referências bibliográficas para solos não contaminados que apresentaram entre 0,1 a 55 mg kg^{-1} As e de 17 a 30 mg kg^{-1} de Pb (Wenzel, 2013; Kabata-Pendias, 2010).

No decorrer do estudo a determinação do teor semitotal de Pb e As foi repetida em diversas ocasiões, e as concentrações encontradas em cada oportunidade variaram de 8.000 a $12.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de As e de 25.000 a $45.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb. As diferenças encontradas entre as leituras devem estar relacionadas a proporção de areia, silte e argila compondo as sub-amostras de solo em cada determinação, pois conforme discutido anteriormente a concentração de EPTs é maior nessas frações. Além disso, teores totais tão altos quanto 188 g kg^{-1} de Pb e, 15 g kg^{-1} de As foram encontrados por outros autores em amostras de escória coletadas na área, e quanto mais fragmentos de escória presentes nas sub-amostras maior a concentração de EPTs provavelmente encontrada (Martins e Figueiredo, 2014). Devido a tal variação na composição das amostras, valores de Zn e Cd acima do VII em algumas determinações e abaixo do VRQ em outras não foram incluídos no escopo deste trabalho.

O valor de pH em água foi 6,8 enquanto a condutividade elétrica foi $0,42 \text{ dS m}^{-1}$, e o PESN na amostra de solo coletada no P1 de 6,5 (Figura 6). O valor de pH encontrado na amostra de solo do P1 não é convencional para solos tropicais altamente intemperizados e indica a presença de materiais alcalinizantes entre os rejeitos, o que foi confirmado pela análise de DRX na fração areia (Figura 9) que permitiu a identificação de calcita, bem como, da amostra de escória (Figura 10) que apresenta reflexos característicos de cerusita. O pH do solo é uma das medidas mais simples e informativas que se pode obter para determinar o comportamento sorptivo de um solo, sobretudo em solos com superfícies de carga variável (Gustafsson, 2009; Bloom e Skyllberg, 2011). O pH do solo impacta as reações de sorção e dessorção dos elementos, pois está relacionado à protonação e desprotonação dos grupos

funcionais de superfície, bem como, das espécies em solução. Valores de pH abaixo do PESN favorecem a sorção de As(V) em solos de carga variável, pois nessas condições a protonação de grupos funcionais é favorecida, e as superfícies apresentam carga líquida positiva (Strawn, 2018). Espécies de As(V) apresentam forte interação com oxihidróxidos de Fe e Al em valores de pH entre 4 e 7, sendo que a adsorção máxima é encontrada em valores próximos à 4 (Gustafsson, 2009; Gil-Díaz et al., 2018). No entanto, o valor de pH determinado nas amostras de solo coletadas no P1 foi maior que PESN, o que sugere ligeira predominância de cargas negativas e maior mobilidade de As do que haveria em condições ácidas para esse solo. A baixa CTC das amostras de solo coletadas no P1 ($25 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) é coerente com o valor de pH determinado ligeiramente superior ao PESN.

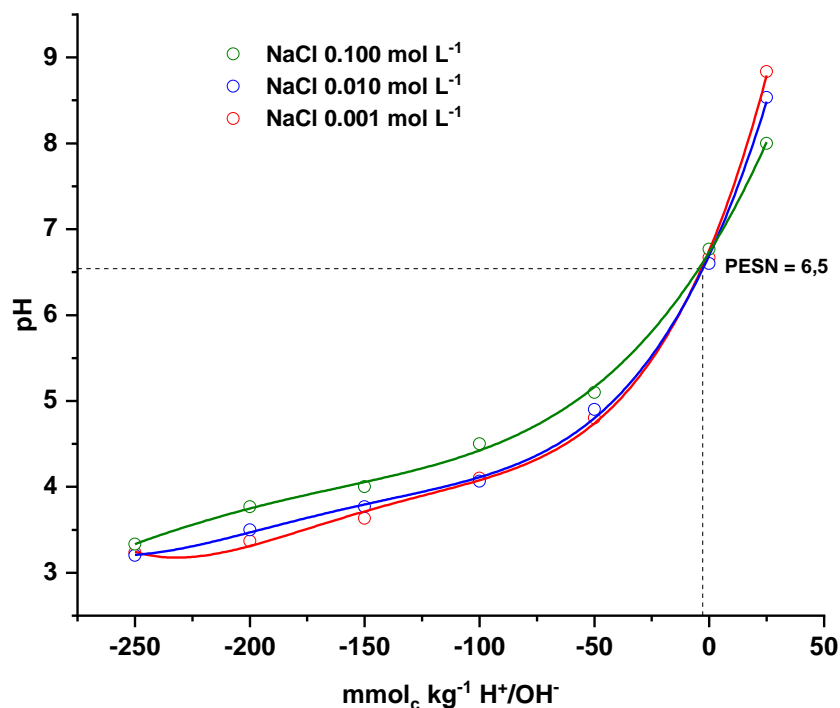


Figura 6. Ponto de efeito salino nulo de amostras de solo coletadas em um ponto próximo à Usina do Calabuço.

Na determinação do PESN, foram necessárias adições de soluções relativamente concentradas de ácido e base ($2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) para que alguma mudança pudesse ser observada no pH das soluções de equilíbrio, ao contrário do que ocorre no estudo de cargas em solos agrícolas que é comumente realizado com adições muito menores, seja por meio de soluções mais diluídas, seja por menores alíquotas do que $0,5 \text{ mL}$ de soluções concentradas. A necessidade de adicionar grande quantidade de ácido para observar algum efeito no pH foi outro indício da presença de materiais alcalinizantes. Além disso, a análise granulométrica revelou a presença de grande quantidade de partículas de tamanho grosseiro, que pouco afetam o comportamento eletroquímico das amostras e pouco participam das reações de equilíbrio com a solução do solo.

O Pb, ao contrário do As, é pouco móvel no solo em valores de pH próximo à neutralidade (Strawn e Sparks, 2000; Strawn, 2018). O valor de pH e a alta concentração de Pb lábil no P1 (6,8) sugerem condições favoráveis à precipitação do elemento em compostos de baixa solubilidade, pois existe forte tendência de o Pb reagir

com CO_2 e HCO_3^- para formar PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ em $\text{pH} \geq 5,5$, ou com a água em $\text{pH} \geq 7,0$ para formar $\text{Pb}(\text{OH})^+$ e $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Matera e Lé Hecho, 2001; Bradl, 2004).

O teor de carbono orgânico total determinado foi 32 g kg^{-1} nas amostras coletadas no P1, valor elevado que não é coerente com o PESN de 6,5 encontrado nas amostras coletadas nesse ponto. Valores de PESN entre 3 e 4 seriam esperados para solos com teor de matéria orgânica $\geq 5\%$ conforme apontado pelo teor de carbono na amostra. A razão para tal divergência possivelmente se deva aos reagentes e condições empregadas na análise do carbono orgânico: 170°C por 30 min na presença de H_2SO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tais condições, provavelmente, foram capazes de solubilizar o carbono inorgânico presente em alguns minerais identificados na análise de DRX e resultaram em valores de carbono orgânico maior do que o que está realmente presente. O método utilizado presume que o teor de carbono inorgânico nas amostras é insignificante, e que os resultados encontrados na análise estariam relacionados ao teor de carbono orgânico total no solo (Sá Mendonça & Matos, 2005). Contudo, para as amostras coletadas no P1 tal presunção claramente não pode ser sustentada, e o valor de 32 g kg^{-1} deve ser composto tanto por C-orgânico quanto por C-inorgânico.

4.2 Características físicas e mineralógicas do solo e da escória

A análise granulométrica de amostras de solo coletadas em P1 revelou que 18% das partículas encontram-se na faixa de tamanho argila, 1% silte, e 81% areia, que caracteriza o solo como de textura média. Nas amostras coletadas no P2 foram encontradas 82% das partículas na faixa de tamanho argila, 1% silte, e 17% areia, o que classifica o solo como muito argiloso. As faixas de tamanho consideradas foram argila $\leq 2 \mu\text{m}$, silte 2 - $53 \mu\text{m}$, e areia de $53 \mu\text{m}$ a 2 mm (Schaeztl e Anderson, 2005). A diferença no gradiente textural entre os pontos amostrados está relacionada à deposição de materiais sólidos da mineração nos pontos próximos à usina.

A densidade do solo nas amostras do P1 foi $1,64 \text{ g cm}^3$ ($n = 3$), e nas amostras do P2 a densidade foi $0,97 \text{ g cm}^3$. A diferença entre as densidades está relacionada a maior concentração de metais densos como Pb e Hg no P1, que para ambos os elementos, é centenas de vezes maior que a concentração determinada nas amostras coletadas no P2.

Os difratogramas obtidos nas amostras da fração argila do solo coletado no P1 (Figura 7) revelaram a presença de vermiculita, muscovita, caulinita, hematita, gibbsita e goethita. A presença de vermiculita foi constatada por meio do reflexo 002 (1,450 nm) que aparece apenas no difratograma de argila desferrificada saturada com Mg^{2+} . Caso o reflexo fosse do mineral com hidróxi entrecamadas, clorita, o reflexo próximo a $6,20^\circ 2\theta$ permaneceria independentemente do tratamento químico diferencial e/ou aquecimento. A muscovita foi identificada pela combinação de três reflexos característicos próximos a $8,8^\circ 2\theta$ (0,101 nm), $17,8^\circ 2\theta$ (0,500 nm), e $26^\circ 2\theta$ (0,330 nm). A presença do reflexo em $45^\circ 2\theta$ (0,206 nm) também sugere a presença de biotita, que teve sua identificação dificultada nessa amostra por ter seus principais reflexos próximos aos da vermiculita e da muscovita em $8,8^\circ 2\theta$ (0,101 nm) e também da muscovita em $26,7^\circ 2\theta$ (0,333 nm).

Os reflexos característicos da caulinita (Ka) em $12,3^\circ 2\theta$ (0,717 nm) e $25^\circ 2\theta$ (0,358 nm) foram encontrados em todos os difratogramas da fração argila, exceto no difratograma obtido após aquecimento a 500°C que causa o colapso da estrutura do mineral e não produz qualquer padrão de difração. Além dos minerais mencionados, foi possível identificar a gibbsita por meio dos reflexos característicos em $18,2^\circ 2\theta$ (0,485 nm) e $37,5^\circ 2\theta$ (0,239 nm) presentes tanto nos difratogramas com Fe quanto nos que passaram por tratamento com DCB.

Reflexos amplos e de menor intensidade que da Ka foram registrados em 33,2 °2θ e 54 °2θ, e correspondem à hematita (Hm), enquanto os reflexos em 21,2 e 36,6 °2θ sugerem a presença de goethita (Gt). Esses minerais são reconhecidamente os principais sítios de sorção de As no solo (Strawn, 2018), e sua presença pode estar relacionada aos baixos teores de As extraídos nas primeiras frações da extração sequencial e à maior concentração extraída em F3, como será visto mais adiante.

A separação por classes de tamanho aumenta a sensibilidade de detecção dos minerais, pois algumas fases tendem a ser mais prevalentes em uma faixa de tamanho específica. Normalmente, o teor de mica é mais alto na fração de silte uma vez que estes filossilicatos são facilmente degradados mecanicamente devido à sua alta 'clivabilidade' (Schaeztl e Anderson, 2005). Contudo, os difratogramas demonstraram a presença de biotita e muscovita na fração argila do solo coletado no P1, enquanto não foram encontrados quaisquer reflexos característicos desses minerais na fração silte.

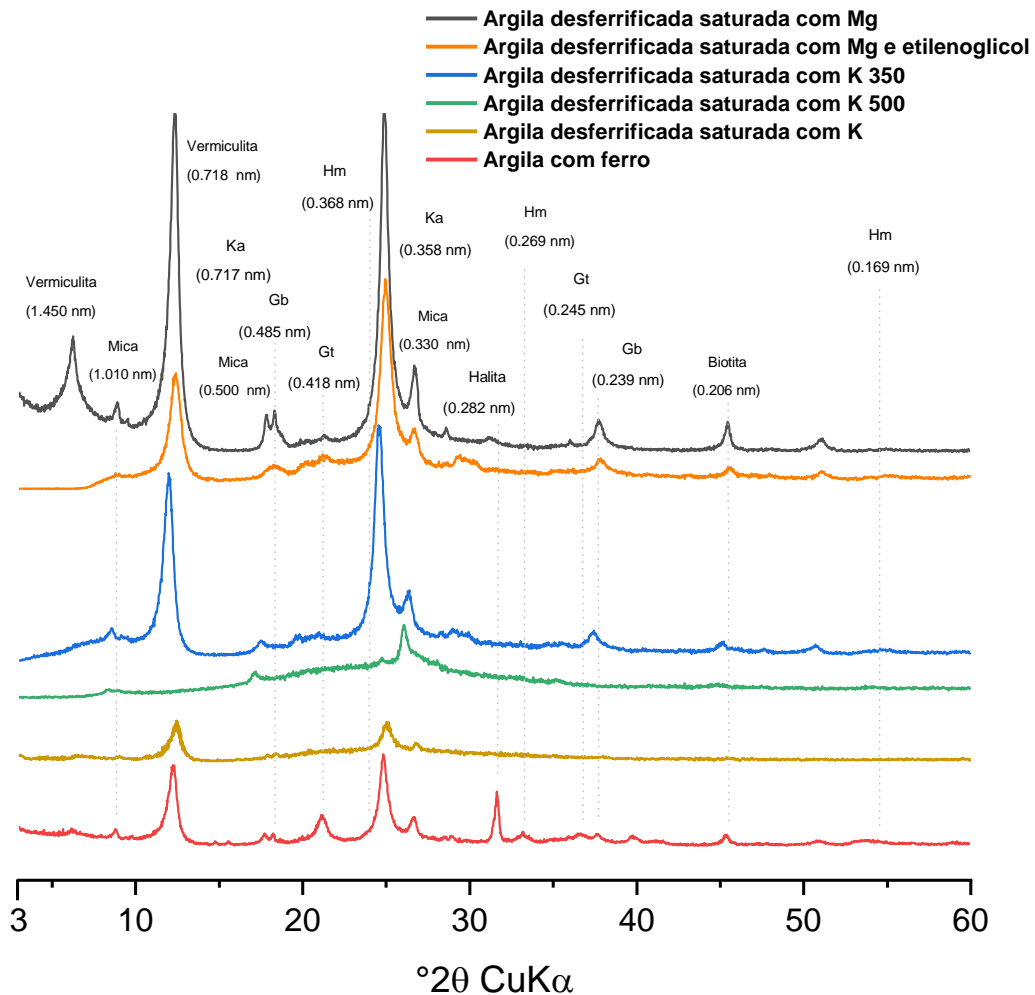


Figura 7. Difratogramas de raios X da fração argila de amostras de solo coletadas em um ponto próximo à Usina do Calabouço. Algumas amostras foram desferrificadas, saturadas com magnésio, etilenoglicol, ou potássio, e submetidas ao aquecimento a 350° ou 500°C.

O difratograma obtido com a fração silte (Figura 8) revelou a presença de quartzo, escorodita (AsFeH_4O_6), e plumbojarosita. A jarosita e a plumbojarosita possuem fórmula geral $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$, onde A

representa um cátion de coordenação dodecaédrica (Na^+ , K^+ e Pb^{2+}), e B um cátion de coordenação octaédrica (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), enquanto o ânion XO_4 pode ser SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} entre outros (Oliveira et al., 1996). Conseqüentemente, é provável a ocorrência do mineral nas amostras de solo coletadas no P1 devido à sua composição química rica nos elementos constituintes (Tabela 2). A mineralogia do solo está relacionada dentre outros fatores à composição do material de origem e do clima da área onde o solo ocorre. Contudo, solos que sofreram ação antrópica podem revelar uma infinidade de novos minerais, motivo pelo qual a análise química total ou semitotal é uma ferramenta essencial para identificação das possíveis fases presentes.

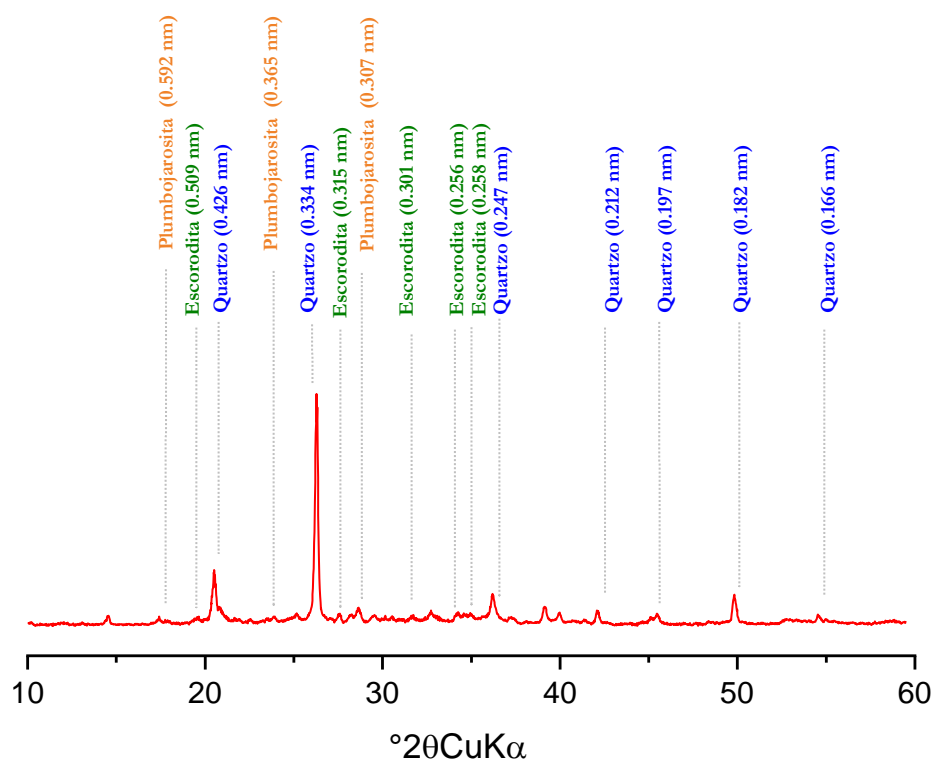


Figura 8. Difratogramas de raios X da fração silte de amostras de solo coletadas em um ponto próximo à Usina do Calabouço.

O difratograma obtido com a fração areia revelou a presença de quartzo identificado por meio dos reflexos em $20,8^\circ$; $26,6^\circ$ e $36,5^\circ$ 2θ , anatásio em $36,77^\circ$; $37,85^\circ$ e $55,27^\circ$ 2θ , e plumbojarosita em $21,3^\circ$; $33,6^\circ$ e $55,2^\circ$ 2θ (Figura 10). Na fração areia assim como na fração silte, foram encontrados minerais contendo Pb e As em sua estrutura, o que não aconteceu na fração argila (Figura 7). A ausência de reflexos de fases cristalinas contendo Pb e As na fração argila, pode estar relacionada à presença de fases de baixa cristalinidade ou amorfas que produzem apenas ruídos no difratograma. Outro fator é o limite de detecção do aparelho que não registra a presença de fases cristalinas em concentrações menores que 5%.

O pH do solo foi também utilizado para auxiliar a identificação de minerais, pois o valor próximo à neutralidade sugeria a presença de materiais alcalinizantes, hipótese posteriormente confirmada pelos difratogramas da fração areia que sugerem a presença de calcita por meio dos reflexos em $29,25^\circ$, $36,31^\circ$ e $39,4^\circ$ 2θ , e do difratograma de escória moída que revelou a presença de PbCO_3 identificado pelos reflexos em $20,6^\circ$, $22,4^\circ$ e $30,8^\circ$

20. Os difratogramas obtidos na escória moída revelaram, além de PbCO_3 , a presença de PbSO_4 e adamita [$\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$], minerais instáveis e sensíveis a variações de pH (Figura 10).

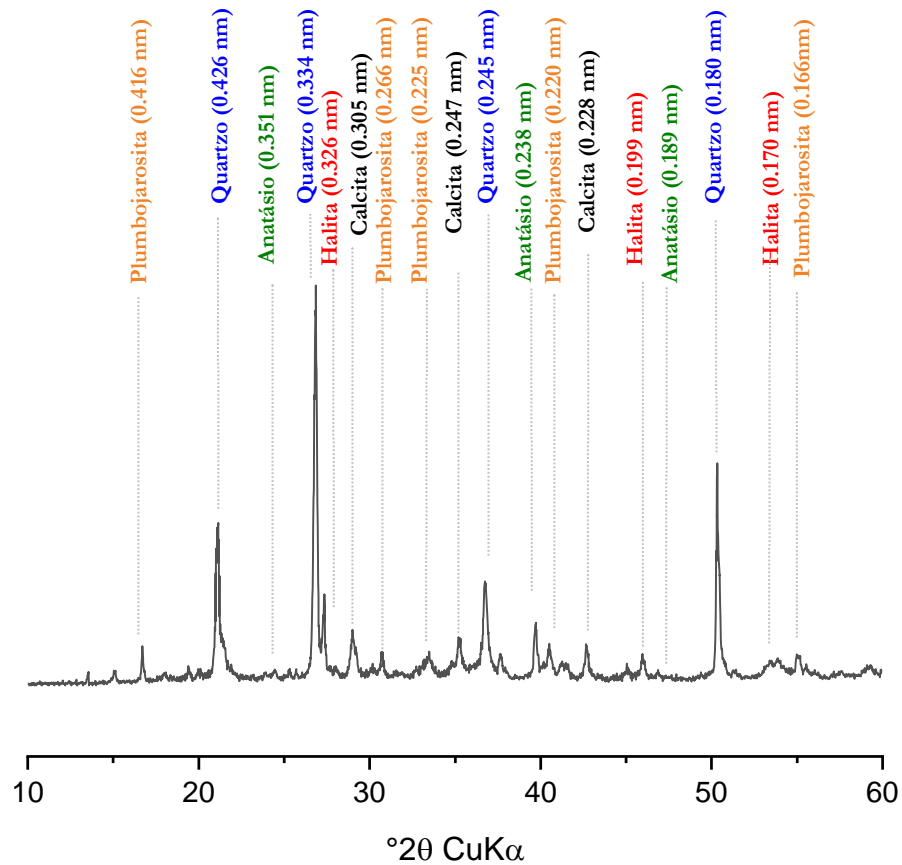


Figura 9. Difratogramas de raios X da fração areia de amostras de solo coletadas em um ponto próximo à Usina do Calabouço.

O ambiente químico e mineralógico influencia fortemente a biodisponibilidade e deve ser levado em conta ao avaliar o risco representado pelo solo. O pH próximo à neutralidade e a presença de carbonatos tendem a reduzir a disponibilidade de Pb por vários mecanismos de quimissorção, além de inibir a transferência de Pb do solo para as plantas. O retrato disso é que, apesar do legado de contaminação e concentrações de EPTs extremamente altas, o local é vegetado (Figura 5C), principalmente por pteridófitas e gramíneas perenes que indicam que os elementos se encontram-se em formas não tóxicas às plantas, talvez complexados ou precipitados. Além disso, as espécies presentes toleram certas concentrações dos elementos biodisponíveis.

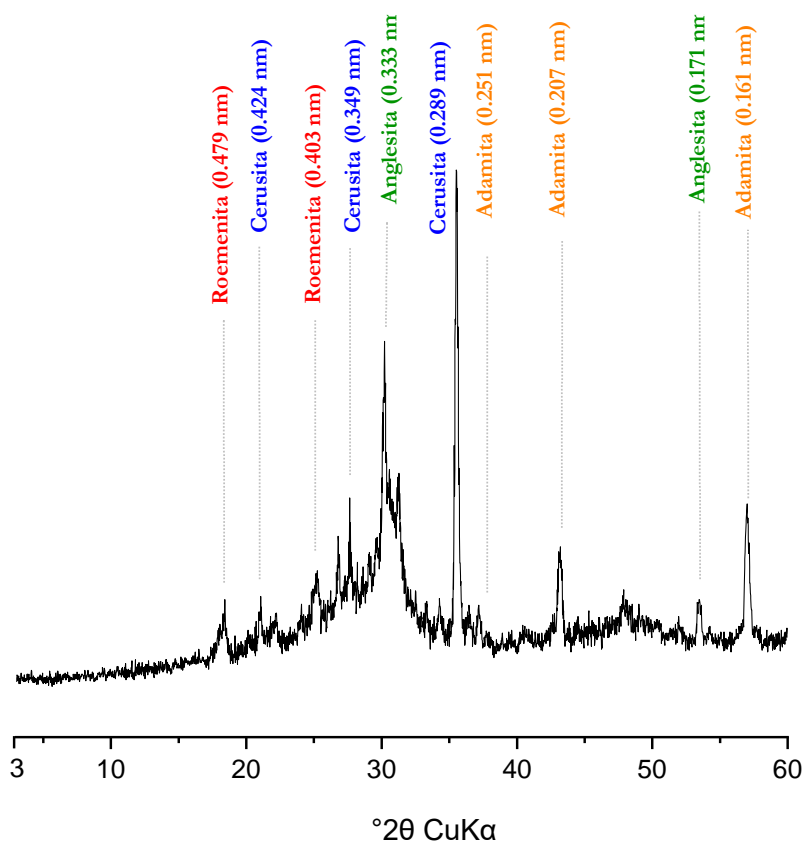


Figura 10. Difratoograma de raios x de uma amostra de escória coletada nos arredores da Usina do Calabouço.

4.3 Características dos materiais sorventes

O potencial zeta de nFe foi -14,3 mV e os tamanhos médios de partículas obtido por DLS foram 111 nm na primeira leitura e 196 nm e 722 nm nas leituras subsequentes. Os valores encontrados são coerentes com resultados encontrados em referências bibliográficas e estão relacionados à falta de estabilidade coloidal do material puro suspenso em água que rapidamente se agrega e interage com a luz como se fosse partículas de tamanho maior (Ribas et al., 2017; Vítková et al., 2017). De forma geral, valores de potencial zeta acima de 30 mV e abaixo de -30 mV são característicos de suspensões estáveis. Baragaño et al (2020) encontraram potencial zeta de -31.9 mV em nFe estabilizado com ácido poliacrílico que é capaz de prevenir a aglomeração causada por forças magnéticas contra-ativas e forças de van der Waals.

A ASE obtida por adsorção física de N₂ foi 36 m² g⁻¹ para nFe, enquanto o valor de 117 m² g⁻¹ foi encontrado para nFe/BC. Esses valores também estão de acordo com valores relatados na literatura e os fornecidos pela empresa (Ribas et al., 2017; Ribas et al., 2019). Han et al. (2015) relataram que a ASE de nFe puras aumentou de 20 m² g⁻¹ para 27 m² g⁻¹ com o suporte de biocarvão na proporção 1:3, para 143 m² g⁻¹ na proporção 1:5; e para 138 m² g⁻¹ na proporção 1:7, o que sugere que até certo ponto o aumento do conteúdo de biochar no composto de nFe/BC é favorável para dispersão das nanopartículas. O valor relativamente baixo de 36 m² g⁻¹ obtido para nanopartículas puras deve-se ao fato de elas encontrarem-se aglomeradas, o que pode ser constatado nas micrografias obtidas por MEV (Figura 11) e pelo potencial zeta. As imagens obtidas pelo MEV fornecem

confirmação visual do tamanho, forma, e estado de agregação das partículas, que para nFe é de esferas de tamanhos regulares.

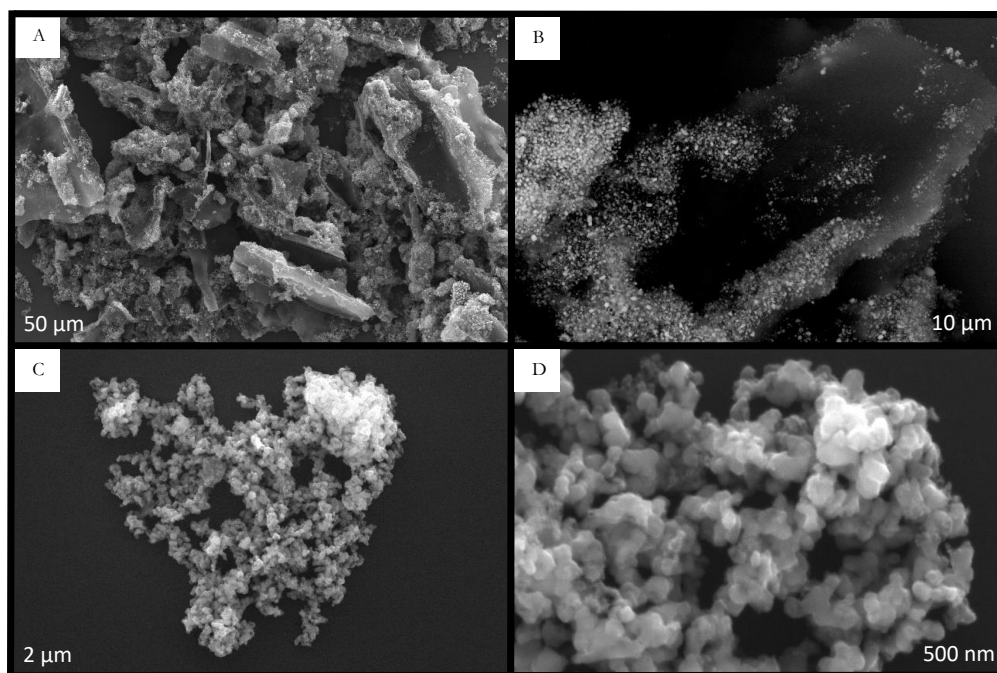


Figura 11. Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura. A e B referem-se às nanopartículas de ferro suportadas por biocarvão, enquanto C e D referem-se às nanopartículas puras de ferro metálico.

As nFe obtidas pelos métodos de síntese descritos na revisão bibliográfica diferem em suas configurações estruturais, distribuição de tamanho e área de superfície. Essas diferenças levam a diferentes propriedades de reatividade e agregação que, por sua vez, afetam a eficiência do processo de imobilização (Mueller e Nowack, 2010; O'Carroll et al., 2013). Contudo, a suspensão em água e agitação a 11.500 rpm dos materiais causa desagregação dos aglomerados e torna o material mais reativo para aplicação ao solo.

A análise por WDXRF revelou altos teores de Cr no material puro, que foi o terceiro elemento mais abundante depois do Fe, e Si (Tabela 3). O nFe/BC é composto por aproximadamente 60% de C, O, H e os demais 40% de elementos inorgânicos representados principalmente por Fe e Si.

Tabela 3. Composição química dos materiais obtida por WDXRF.

Material	Fe	Si	Mn	Mo	Ca	K	Cr	Cu	Zn
	<i>g kg⁻¹</i>					<i>mg kg⁻¹</i>			
nFe	976	18028	1881	298	-	-	1883	1283	433
nFe/BC	979	11220	1677	77	4870	1402	868	521	-

A técnica de WDXRF é capaz de detectar os elementos na ordem de mg kg^{-1} , o que a torna teoricamente menos sensível que ICP-OES. Não obstante, a análise em WDXRF foi executada em amostras sólidas, enquanto a amostra deve ser solubilizada para determinação por ICP-OES, o que a dilui ao menos dez vezes pelo volume do

extrator. Com isso ocorre a diluição da concentração de analitos de interesse para limites inferiores ao de detecção pelo ICP-OES, motivo pelo qual se optou pela técnica de WDXRF, que, ademais, não é destrutiva. Caso se optasse pela solubilização das amostras, a melhor opção seria a determinação da concentração elementar por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) que apresenta limite de detecção menor que ICP OES na faixa de partes por trilhão (ppt).

As fases cristalinas identificadas nos materiais condicionadores de solo são apresentadas na Figura 12. Reflexos estreitos e agudos de alta intensidade podem ser observados no difratograma em $31,7^\circ$; $44,7^\circ$ e $65,02^\circ$ 2θ que representam a halita utilizada como padrão interno, e em $44,9^\circ$ e 65° 2θ de wustivita ($\alpha\text{-Fe}^0$). Os reflexos menos pronunciados em $35,7^\circ$; $54,2^\circ$ e 76° 2θ são característicos de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) que possivelmente compõe a camada externa oxidada de nFe. Os reflexos de difração entre $15\text{-}30^\circ$ em nFe/BC estão relacionados a compostos orgânicos de baixa cristalinidade (Qian et al., 2017).

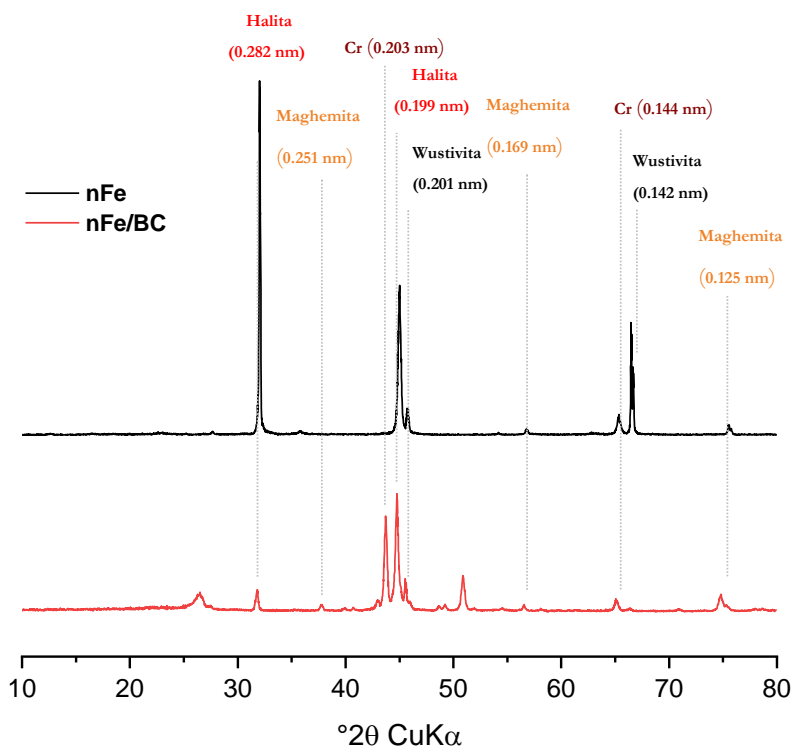


Figura 12. Difratogramas de raios X de nanopartículas de ferro metálico e de nanopartículas suportadas por biocarvão.

O Fe^0 oxida de forma lenta e contínua no solo, o que libera íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e cria, por exemplo, condições favoráveis para oxidação de As^{3+} a As^{5+} que é então adsorvido pelos óxidos recém-formados (Kumpiene, 2010). A oxidação do Fe^0 também pode causar pequenas alterações no pH do solo, que é um dos atributos mais importantes nas reações de adsorção (Qafoku et al., 2004). A suspensão de nFe em água apresentou pH 12, valor alto que resulta da redução de moléculas de água na ausência de outros aceptores de elétrons com a consequente formação de H_2 que é volatilizado e OH^- que eleva o valor de pH da solução (Xue et al., 2018). Contudo, neste estudo, assim como em outros artigos consultados na literatura, não houve alteração significativa no valor de pH ou da condutividade elétrica do solo após aplicação de nFe (Gil Diaz et al., 2017; Vítková et al., 2017). Doses de nFe acima de 5% podem causar elevação do valor de pH e a redução de espécies As(V) , o que seria extremamente

indesejável, uma vez que estratégias eficientes de remediação *in situ* devem, se possível, transformá-las em espécies menos tóxicas, além de reduzir os teores biodisponíveis do elemento.

O valor de pH de BCs normalmente é elevado com o aumento da temperatura de pirólise devido à separação de elementos alcalinos e decomposição de grupos funcionais ácidos (López-Capel et al., 2016). BCs derivados de serragem em temperaturas elevadas (> 650 °C) apresentam alto valor de pH, ASE e teor de cinzas, pois em geral, temperaturas de pirólise mais altas significam uma quantidade menor de BC, mas que contém uma proporção maior de C estável e maior área de superfície específica, o que favorece a retenção de EPTs. O BC combinado com nFe utilizado no trabalho foi pirolizado a 750°C, mas não foram registradas variações expressivas no pH do solo após o condicionamento com nFe/BC, possivelmente porque o valor de pH do solo já era próximo à neutralidade além de ser um solo muito tamponado, conforme observado na medida do PESN.

4.4 Extrações única e sequencial

As amostras coletadas no P1 podem ser consideradas resíduos perigosos de acordo com os valores preconizados pelo teste TCLP (USEPA, 2007). A concentração média de As extraída nas amostras controle ($n = 3$) foi menor que valor limite de 5 mg L⁻¹ para que o resíduo seja considerado perigoso pelo teste de lixiviação e foi reduzida ainda mais com a adição dos materiais condicionadores de solo. No entanto, o teor de Pb que se encontrava centenas de vezes acima do limite aceitável pelo teste não foi reduzido para limites aceitáveis nem mesmo nas doses mais altas de nFe ou após o condicionamento do solo com nFe/BC (Figura 13). O tratamento com nFe reduziu o potencial de lixiviação de As e Pb em relação ao controle em todas as doses estudadas, sendo que as maiores reduções foram obtidas nas amostras tratadas com doses de 3 a 5%. No entanto, não foi detectada diferença (Tukey, $p < 0,05$) para a concentração extraída de As.

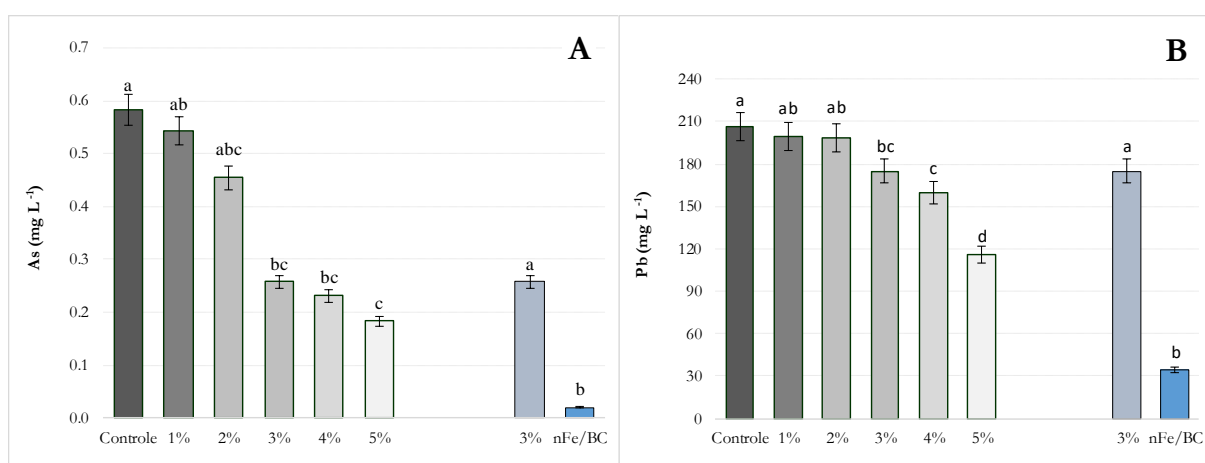


Figura 13. (A) Concentrações médias de arsênio em extratos do teste TCLP. (B) Concentrações médias de chumbo em extratos do teste TCLP. Para cada tipo de sorvente, barras com a mesma letra não diferem (Tukey, $p < 0,05$).

A solução utilizada no teste de lixiviação composta por CH₃COOH 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,065 mol L⁻¹ pH = 4,9 não é agressiva como ácidos fortes ou agentes quelantes e, mesmo assim, extraiu em média 206 mg L⁻¹ de Pb nas amostras controle, valor que corresponde a 4109 mg kg⁻¹ de Pb potencialmente móvel (Figura 13). Portanto, é provável que a alta concentração de Pb extraída seja oriunda da solubilização de carbonatos como PbCO₃ uma vez

que soluções de ácido acético são eficientes em solubilizar esses compostos no solo (Shang e Zelazny, 2008). Pesquisadores no estado do Missouri avaliaram a poeira coletada em uma área de mineração e constataram que a alta concentração de Pb na fração móvel das amostras estava associada à presença de PbCO_3 , PbO , PbSO_4 que são fases minerais solúveis em ácido acético (Witt et al. 2014). O mineral PbSO_4 também foi identificado nos difratogramas obtidos com amostras de escória, e pode ter sido solubilizado nessa extração parcial.

O condicionamento do solo com nFe na dose de 3% (m/m) causou redução de 56% no teor de As extraído pelo experimento de lixiviação em relação ao controle, enquanto a redução foi de 98% nas amostras condicionadas com nFe/BC (Figura 13). O condicionamento do solo com nFe na dose de 5% (m/m) reduziu em 65% o teor de Pb no extrato do teste de mobilidade em relação ao controle, e em 80% para amostras condicionadas com nFe/BC. Maiores doses de nFe não são uma alternativa viável para redução da concentração móvel de Pb devido ao encrostramento do solo (Hiller et al., 2021) e aos potenciais efeitos tóxicos na biota do solo em doses maiores que 5% (Fajardo et al., 201). A dose 10% de nFe (m/m) foi testada por Gil Diaz et al (2017), e além de tornar a estratégia inviável do ponto de vista econômico, causou o empredramento das amostras, o que não é desejável para recuperar funções ecológicas do solo como a capacidade de sustentar vegetação novamente.

Na extração sequencial, as frações F2 e F5 foram quantitativamente as mais importantes para Pb nas amostras controle, sendo que 16% (6531 mg kg^{-1}) da concentração total foi solubilizada na F2, e 64% ($25.231 \text{ mg kg}^{-1}$) na fração residual. Apesar de a concentração de Pb extraída na F1 ter representado menos de 1% do total extraído nas amostras controle, o valor médio de 228 mg kg^{-1} ($n = 3$) solúvel em cloreto de magnésio é alto considerando os riscos associados à mobilidade de Pb no ambiente. No caso do As, menos de 1% do As total estava associado a formas solúveis em cloreto de magnésio (4 mg kg^{-1}), enquanto o restante estava associado principalmente à fração F3 solúvel em hidroxilamina (101 mg kg^{-1}), presumivelmente ligado a compostos redutíveis como óxidos de Fe e Mn, e a fração residual, que representou > 98% do As total extraído ($12.832 \text{ mg kg}^{-1}$).

O risco associado à mobilização de As é menor que o de Pb pela forma como os elementos estão distribuídos, já que o As se concentra na F5 e apresenta baixos teores solúveis em F1 e F2, enquanto as concentrações de Pb foram bastante elevadas nas frações mais lábeis. A escorodita identificada na fração silte (Figura 8) possivelmente está relacionada aos altos teores de As extraído tanto na F3 quanto na F5, por se tratar de um arsenato de ferro passível de solubilização tanto em soluções redutoras quando em soluções ácidas. Espécies de As ligadas a óxidos de ferro (identificados na fração argila) também devem estar associadas a maior concentração do elemento extraída em F3 do que nas frações anteriores.

De forma geral, o condicionamento das amostras de solo com nFe reduziu o teor de Pb nas quatro primeiras frações e aumentou na F5, enquanto o teor de As foi reduzido nas quatro primeiras frações, e em F5 não foi possível separar os resultados (Figura 14). A utilização de extratores com valor de pH entre 1 e 2 nas últimas etapas do esquema de fracionamento submetem o solo a condições extremas que dificilmente seriam encontradas em condições naturais, isto é, os extratores extraem uma quantidade de elementos muito maior do que poderia ser desorvido ou dissolvido com as pequenas variações que ocorrem de forma corriqueira no solo, motivo pelo qual as frações F1 e F2 são consideradas melhores indicadores da fração biodisponível (Kumpiene et al., 2017).

Os elevados teores de Pb extraídos na F2 parecem estar relacionados as mesmas razões discutidas para o teor de Pb extraído pelo teste de lixiviação devido às semelhanças entre os extratores, que são compostos por solução de CH_3COOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,065 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,9, no caso do teste de lixiviação, e $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1 mol L^{-1} , pH 5 no caso da F2 da extração sequencial.

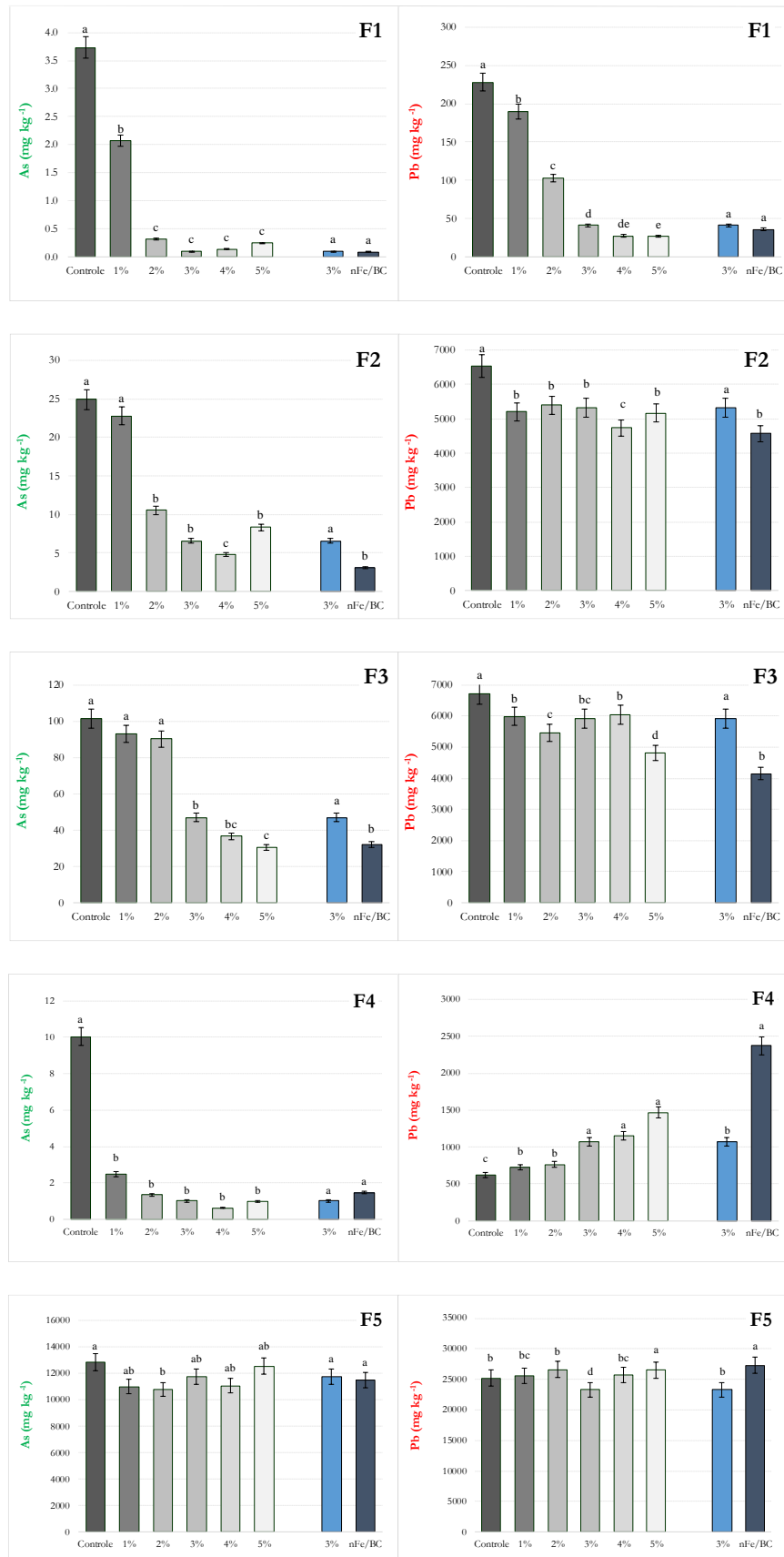


Figura 14. Concentrações médias de arsênio e chumbo em F1 (solúvel em cloreto de magnésio), F2 (solúvel em acetado de sódio), F3 (solúvel em hidroxilamina), F4 (solúvel em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio) e F5 (solúvel em ácido nítrico e ácido clorídrico). Para cada fração, barras com a mesma letra não diferem (Tukey, $p < 0,05$).

Martins e Figueiredo (2014) realizaram a extração parcial com outro extrator semelhante, o $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M pH 4,5, em 26 amostras de solo coletadas na área da Usina do Calabouço e, observaram que o teor de Pb extraído variou de 7 a 72 % da concentração total do elemento obtido por XRF, o que corresponde de 2,5 até 12.240 mg kg^{-1} . Resultados de extração parcial tão elevados só podem estar associados à solubilização de fases cristalinas ou amorfas solúveis em solução de ácido acético, pois mesmo partículas de elevada ASE e carga não seriam capazes de adsorver concentrações tão elevadas de Pb.

Os teores relativamente baixos de Pb extraídos na F4 em relação as demais frações é outro indício de que o teor de carbono orgânico foi superestimado pelo método de análise utilizado. A extração em F4 é realizada com soluções oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, que é capaz de oxidar compostos orgânicos e solubilizar os elementos complexados nessa fração. Ao considerar que a matéria orgânica é uma das frações de maior afinidade com Pb em solos (Bradl, 2004), seria razoável uma participação maior da F4 no teor total de Pb no solo se o teor de carbono realmente fosse tão elevado quanto 32 g kg^{-1} , haja vista o altíssimo teor de Pb encontrado nas demais frações.

O condicionamento do solo com nFe/BC aumentou a concentração de Pb na F4 e na F5, e foi o material mais eficiente em reduzir a concentração do elemento extraído na F1, F2 e F3. A maior efetividade de nFe/BC em relação à nFe pode ter várias causas:

(i) a combinação de nFe/BC resulta em um material de alta reatividade que carrega grupos funcionais reativos de carbono capazes de complexar Pb e outros EPTs catiônicos como Zn^{2+} e Cd^{2+} que também estavam presentes em concentrações elevadas no solo;

(ii) átomos de oxigênio nos grupos C=O e O-H do BC, e os grupos Fe-O podem formar complexos estáveis com íons metálicos, pois são capazes de ceder pares de elétrons livres, isto é, são bases de Lewis (Wang et al., 2019);

(iii) o efeito de concentração dos elementos próximo à nFe por meio de interações eletrostáticas entre BC e EPTs em solução que facilitam a adsorção pela nanopartícula;

(iv) a combinação de nFe/BC apresenta maior PCZ (8-12) do que o nFe puro (7-8), o que pode ser um fator que contribui para aumentar a retenção de EPTs com comportamento aniônico como As(V) em valores de pH menor que 7 como nas amostras de solo coletadas no P1 (Wang et al., 2019).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A área da Usina do Calabouço apresenta restrições de uso de acordo com os valores orientadores propostos pela CETESB, seja para fins agrícolas, residenciais ou industriais. Portanto, existe a necessidade de restrição do fluxo de pessoas e animais, bem como, de medidas de remediação e proteção ambiental compatíveis com o uso da propriedade.

Solos de áreas industriais com legado de décadas de contaminação apresentam, em muitos casos, ambientes químicos complexos onde mais de um elemento potencialmente tóxico pode estar presente em concentrações biodisponíveis elevadas, o que dificulta a remediação e recuperação de suas funções.

A aplicação isolada dos materiais testados neste estudo não foi suficiente para reduzir os teores de Pb aceitáveis pelo teste de lixiviação utilizado e teria de ser associada a outra estratégia *in situ* como a fitoestabilização para que melhores resultados fossem atingidos, pois conforme discutido, maiores doses dos condicionadores não são uma boa alternativa, já que podem elevar o pH e promover a mobilização e/ou redução de espécies As(V).

A técnica de imobilização *in situ* foi desenvolvida para solos moderadamente contaminados onde EPTs estão bem distribuídos por extensas áreas. Ao considerar que a concentração de EPTs não é bem distribuída no solo estudado, a escavação do solo nos “hot-spots” e posterior disposição em local adequado é uma possível solução para os problemas encontrados, principalmente se for associada à aplicação de condicionadores nos pontos de média/baixa concentração visando a reduzir os custos, o impacto das práticas e a biodisponibilidade dos elementos.

6. CONCLUSÕES

O potencial de lixiviação de Pb e As foi reduzido nas amostras de solo tratadas com nanopartículas de ferro puras e associadas à biocarvão. Entretanto, as doses utilizadas de ambos os materiais não foram suficientes para reduzir a concentração de Pb a limites inferiores ao regulamentado para resíduos não perigosos de acordo com os valores definidos no teste TCLP. Em contrapartida, a concentração de As, que já era inferior ao limite definido pelo teste TCLP, foi reduzida ainda mais nas amostras tratadas com ambos os materiais.

A dose de 3% de nanopartículas de ferro metálico foi tão eficiente quanto as doses de 4% e 5%, de modo que foi escolhida para utilização em combinação com biocarvão.

O condicionamento do solo com nFe/BC foi mais eficiente do que a utilização de nFe puro em reduzir os teores de As e Pb tanto no teste de lixiviação como nas três primeiras frações do esquema de extração sequencial, como a fração solúvel em cloreto de magnésio (F1) que, teoricamente, representa a concentração de elementos trocáveis ou não adsorvidos especificamente, e que é mais bem correlacionada com os teores biodisponíveis. O mesmo ocorreu com a fração solúvel em acetato de sódio (F2) que representa a concentração de elementos ligados à fração de carbonatos, facilmente solubilizados por ocasião de uma chuva ácida, e com a fração solúvel em hidroxilamina (F3), que representa a concentração de elementos associada a compostos redutíveis como óxidos de Fe e Mn.

REFERÊNCIAS

- Abreu MF de, Abreu CA de, Andrade JC (2001) Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo e chumbo em ácido nítrico usando métodos da US-EPA. In: Raij B van, Andrade JC de, Cantarella H, Quaggio JA (Eds.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, vol.1, pp. 251-261.
- Abreu CA de, Berton RS, Abreu MF de (2002) Análise química de solo para metais pesados. In: Alvarez VH, Schaefer CEGR, Barros NF de, de Mello JWV, da Costa LM (Org.) **Tópicos em Ciências do Solo**. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. vol. 2, pp. 645-692.
- Abreu Júnior CH, Martin Neto L, Milori DMBP, Simões ML, Silva WTL (2009) Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: Melo VF, Alleoni LRF (Eds.) **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, pp. 529-685.
- Adriano DC, Wenzel WW, Vangronsveld J, Bolan NS (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, vol.122, n.2-4, pp 121-142.
- Adriano DC (2001) Lead. In: **Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals**. 2th edition, vol 1, pp. 349-410.
- Alleoni LRF, Camargo OA (1994) Pontos de efeito salino nulo de latossolos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.18, pp.175-180.
- Alleoni LRF, Borba RP, Camargo OA (2005) Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: Torrado PV, Alleoni LRF, Cooper M, Silva AP, Cardoso EJB, Prochnow LI (Org.) **Tópicos em Ciências do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. vol. 4, pp. 1-42.
- Alloway BJ (2013) Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: Alloway, BJ (ed) **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. pp. 11-50. Springer, Dordrecht.
- Arai Y, Elzinga EJ, Sparks DL (2001) X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 235, pp. 80–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7249>
- Arai Y (2016) Soil chemistry. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. pp 1-37. John Wiley & Sons, Inc. doi.org/10.1002/0471238961.koe00021
- Arai Y (2010) Arsenic and Antimony. In: Hooda PS (ed) **Trace Elements in Soils**. vol. 1, pp 383-407. Wiley-Blackwell, Chichester, UK.
- Asere TG, Stevens CV, Du Laing G (2019) Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: a review. **Science of the Total Environment**, v. 676, pp. 706-720.
- Asselin E, Shaw R (2016) Developments in arsenic management in the gold industry. In: Adams MD (Ed.) **Gold Ore Processing: Project Development and Operations**. 2th edition, vol. 1, pp.739-751. Elsevier.
- Bacon JR, Davidson CM (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, vol. 133, n.1, pp. 25-46. DOI:10.1039/b711896a.
- Bakshi S, Banik C, Rathke SJ, Laird DA (2018) Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. **Water Research**, vol. 137, pp. 153-163.
- Baptista PV, McCusker MP, Carvalho A, Ferreira DA, Mohan NM, Martins M, Fernandes AR (2018) Nano-strategies to fight multidrug resistant bacteria - “A Battle of the Titans”. **Frontiers in Microbiology**, vol. 9, 1441.

- Baragaño D, Alonso J, Gallego JR, Lobo MC, Gil-Díaz M (2020) Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils. **Chemosphere**, vol. 238, 124624.
- Bloom PR, Skyllberg U (2011) Soil pH and pH Buffering. In: Huang PM, Li Y, Sumner M (Eds.) **Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes**. 2th edition, pp 19-1/19-14.
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham MB, Scheckel K (2014) Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, vol. 266, pp. 141-166.
- Boim EASF (2012) **Remediação de solo contaminado por chumbo por imobilização induzida por fosfato na região de Apiaí, Vale do Ribeira (SP)**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. 85 p.
- Boim AGF, Patinha C, Wragg J, Cave M, Alleoni LRF (2021) Respiratory bioaccessibility and solid phase partitioning of potentially harmful elements in urban environmental matrices. **Science of The Total Environment**, vol. 765, 142791.
- Bradl HB (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of colloid and interface science**, vol. 277, n.1, pp. 1-18.
- Bradl HB, Xenidis A (2005) Remediation techniques. In: Bradl HB (ed.) **Heavy metals in the Environment. Interface science and technology**. vol. 6, pp. 165-261. Elsevier.
- Brevik EC, Burgess LC (2014) The influence of soils on human health. **Nature Educ Knowl**, vol. 5, n.12.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, vol. 60. pp. 309–319.
- Brown TL, LeMay HE, Bursten BE, Bursten BE (2017) Chemical Kinetics. In: **Chemistry: the central science**. vol. 14, pp. 568-621. Englewood Cliffs, NJ. Prentice Hall.
- Bui TH, Kim C, Hong SP, Yoon J (2017) Effective adsorbent for arsenic removal: core/shell structural nano zero-valent iron/manganese oxide. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 24, n.31, pp. 24235-24242.
- Cai C, Zhao M, Yu Z, Rong H, Zhang C (2019) Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal (loid) contaminated sediments: A review. **Science of The Total Environment**, vol. 662. pp. 205-217.
- Campbell KM, Nordstrom DK (2014) Arsenic speciation and sorption in natural environments. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 79, n. 1, pp. 185-216.
- CETESB (2014) **Disposição Sobre a Aprovação Dos Valores Orientadores Para Solos e Águas Subterrâneas No Estado de São Paulo**. vol. 124. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/institucional/do/2014/DD-045-2014-P53.pdf>.
- CETESB (2016) Decisão de Diretoria nº 256/2016/e, de 22 de novembro de 2016. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>
- CETEM (2012) **Mineração de manganês deixa passivo socioambiental em Serra do Navio (AP)**. Disponível em:<http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=7#:~:text=A%20empresa%20Ind%C3%BAstria%20e%20Com%C3%A9rcio,e%20len%C3%A7%C3%B3is%20fre%C3%A1ticos%20por%20ars%C3%AAnio>.
- Chatterjee S, Chetia M, Voronina A, Gupta DK (2017) Prospects of combating arsenic: Physico-chemical aspects. In: Gupta DK, Chatterjee S (eds) **Arsenic Contamination in the Environment**. pp 103-121. Springer, Cham.

- Chen X, Yao X, Yu C, Su X, Shen C, Chen C, Huang R, Xu X (2014) Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls in contaminated soil from an e-waste recycling area, using nanoscale zerovalent iron and Pd/Fe bimetallic nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 21, n.7, pp. 5201-5210.
- CONAMA (2009) Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acessado em 5 ago 2019.
- Crane RA., Scott TB (2012) Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 211, pp. 112-125.
- Cruz NMC, Rodrigues SM (2021) Soil Contamination and Remediation. In: Filho WL, Azul AM, Brandli L, Salvia AL, Wall T (Eds.) **Encyclopedia of the UN Sustainable Development Goal**. pp. 916-928. Springer Switzerland.
- Davidson CM (2013) Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. In: Alloway BJ (Ed.) **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3 ed. pp. 97-140. Springer, Dordrecht.
- Dani SU, Malavolta CRG, dos Santos MJ, Serrano-Neves PM, Terrier L (2019) Geocide, Ecocide, and Genocidal Type Outcomes from Large-Scale Open Pit Mountaintop Gold Mining in the Outskirts of Paracatu, Brazil. **Environmental Justice**. vol. 12, n.3. DOI: 10.1089/env.2018.0039
- Di Giulio G (2004) “Unicamp integrará centro de estudos no Ribeira. **Jornal da Unicamp** ed. 247. Campinas, São Paulo.
- Donagemma GK, Viana JHM, Almeida BG de, Ruiz HA, Klein VA, Dechen SCF, Fernandes RBA (2017) Análise granulométrica. In: Teixeira PC, Donagemma GK, Fontana A, Teixeira WG (Eds.) **Manual de métodos de análise de solo**, 3 ed. pp. 95-116. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
- Donahue R, Hendry MJ (2003) Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. **Applied Geochemistry**, vol. 18, n.11, pp. 1733-1750.
- Du Laing G (2010) Analysis and fractionation of trace elements in soils. In: Hooda PS (ed) **Trace elements in soils**. vol.1, pp. 53-80. Wiley-Blackwell, Chichester, UK.
- El Hajj TM, Gandolla MPA, da Silva PSC, Torquato H, Junior HD (2019) Long-term prediction of non-processed waste radioactivity of a niobium mine in Brazil. **Journal of Sustainable Mining**. vol. 18, n.3, pp. 142-149.
- Elliott DW, Lien HL, Zhang WX (2007) Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for site remediation. In: Fryxell, GE, Cao, G (Eds) **Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents, and Sensors**. vol. 1, pp. 25-48. Imperial College Press, London, UK.
- Fabris JD, Viana JHM, Schaefer CEGR, Wypych F, Stucky JW (2009) Métodos Físicos de Análise em Mineralogia do Solo. In: Melo VM de, Alleoni LRF (Eds.) **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v. 1, p. 611-695.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2015) World reference base for soil resources 2014. **World soil resources reports**, n.106, 203p.
- Fajardo C, Costa G, Nande M, Martín C, Martín M, Sánchez-Fortún S (2019) Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): Soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact. **Science of The Total Environment**, vol. 656, pp. 421-432.
- Fendorf S, Eick MJ, Grossl P, Sparks DL (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. **Environmental Science & Technology**, vol. 31, n.2, pp. 315-320.

- Fendorf S, Kocar BD (2009) Biogeochemical processes controlling the fate and transport of arsenic: implications for South and Southeast Asia. In: Sparks DL (ed) **Advances in Agronomy**, vol. 104, pp. 137-164. Academic Press Inc.
- Fendorf S, Nico PS, Kocar BD, Masue Y, Tufano KJ (2010) Arsenic chemistry in soils and sediments. In: Singh B, Gräfe M (Eds.) *Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments*. **Developments in Soil Science**. vol. 34, pp. 357-378. Elsevier.
- Fedotov PS, Miró M (2008) Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments. In: Violante A, Huang PM, Gadd GM (Eds.) **Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**. vol.1, pp. 467-520. Hoboken, NJ, USA. John Wiley & Sons, Inc.
- Figueiredo BR, Capitani EM, Gitahy LMC (2004) Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). In: Segundo Encontro da ANPPAS, Indaiatuba, SP. Disponível em: http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2/GT/GT12/bernardino_figueiredo.pdf.
- Filip J, Kolařík J, Petala E, Petr M, Šrámek O, Zbořil R (2019) Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Treatment of Metalloids. In: Phenrat T, Lowry GV (eds) **Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications**. vol.1, pp. 157-199. Springer, Cham.
- Finster ME, Gray KA, Binns HJ (2004) Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. **Science of the Total Environment**, vol. 320, n.2-3, pp. 245-257.
- Ford RG, Sparks DL (2001) Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**. vol. 118, pp. 111-176. Academic Press Inc.
- Fu QL, Liu C, Achal V, Wang YJ, Zhou, DM (2016) Aromatic arsenical additives (AAAs) in the soil environment: detection, environmental behaviors, toxicities, and remediation. **Advances in Agronomy**, vol. 140, pp. 1-41. Academic Press Inc.
- Gao J, Yang L, Liu Y, Shao F, Liao Q, Shang J (2018) Scavenging of Cr (VI) from aqueous solutions by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported by biochar. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 91, pp. 449-456.
- Gil-Díaz M, Pinilla P, Alonso J, Lobo MC (2017) Viability of a nanoremediation process in single or multi-metal (loid) contaminated soils. **Journal of hazardous materials**, vol. 321, pp. 812-819.
- Gil-Díaz M, Rodríguez-Valdés E, Alonso J, Baragaño D, Gallego JR, Lobo MC (2019) Nanoremediation and long-term monitoring of brownfield soil highly polluted with As and Hg. **Science of The Total Environment**, vol. 675, pp. 165-175.
- Gil-Díaz M, Alonso J, Rodríguez-Valdés E, Gallego JR, Lobo MC (2017) Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil. **Science of the Total Environment**, vol. 584, pp. 1324-1332.
- Gil-Díaz M, Alonso J, Rodríguez-Valdés E, Pinilla P, Lobo MC (2014) Reducing the mobility of arsenic in brownfield soil using stabilised zero-valent iron nanoparticles. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, vol. 49, n.12, pp. 1361-1369.
- Gillman GP, Sumpter EA (1986) Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. **Australian Journal of Soil Research**. vol 24, pp. 61-66.

- Gräfe M, Naidu R (2007) Remediation of Metal-Contaminated Soils: An Overview. In: Violante A, Huang PM, Gadd GM (Eds.) **Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**. vol.1. pp. 565-605. Hoboken, NJ, USA. John Wiley & Sons, Inc.
- Groenenberg JE, Römkens PF, Zomeren AV, Rodrigues SM, Comans RN (2017) Evaluation of the single dilute (0.43 M) nitric acid extraction to determine geochemically reactive elements in soil. **Environmental Science & Technology**, vol. 51, n.4, pp. 2246-2253.
- Gustafsson JP, Bhattacharya P (2007) Geochemical modelling of arsenic adsorption to oxide surfaces. In: Bhattacharya P, Mukherjee AB, Bundschuh J, Zevenhoven R, Loeppert RH (Eds.) **Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation**. Trace Metals and other Contaminants in the Environment Series, vol. 9, pp. 159-206.
- Gustafsson JP (2009) Modelling Metal Sorption in Soils. In: Hanrahan G (Ed) **Modelling of Pollutants in Complex Environmental Systems**. vol. 1, pp. 145–76. Saint Albans: ILM Publications.
- Gupta SK, Aten C (1993) Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple-model to predict the biological relevance of heavy-metal concentrations in contaminated soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. vol 51, pp. 25–46.
- Han L, Xue S, Zhao S, Yan J, Qian L, Chen M (2015) Biochar supported nanoscale iron particles for the efficient removal of methyl orange dye in aqueous solutions. **PloS one**, vol. 10, n.7, e0132067.
- Harris W, White GN (2008) X-ray diffraction techniques for soil mineral identification. In: Ulery AL, Drees LR (Eds.) **Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical methods**. SSSA Book Seri. vol. 5, pp. 81-115. SSSA, Madison, WI.
- Hesterberg D (2010) Macroscale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. In: Singh B, Gräfe M (eds) **Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments. Developments in soil science**. vol. 34, pp. 313-356. Elsevier.
- Hiller E, Jurkovič L, Faragó T, Vítková M, Tóth R, Komárek M. (2021) Contaminated soils of different natural pH and industrial origin: The role of (nano) iron-and manganese-based amendments in As, Sb, Pb, and Zn leachability. **Environmental Pollution**, 117268.
- Hossner L (1996) Dissolution for total elemental analysis. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH (eds) **Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods**, vol. 5, pp. 49-64.
- Hough RL (2010) Copper and lead. In: Hooda PS (ed) **Trace Element in Soils**. vol. 1, pp. 441-460. Wiley-Blackwell, Chichester, UK.
- Houba VJG, Temminghoff EJM, Gaikhorst GA, Van Vark W (2000) Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in soil science and plant analysis**, vol. 31, n. 9-10, pp. 1299-1396.
- Huang PM (2007) Impacts of Physicochemical-Biological Interactions on Metal and Metalloid Transformations in Soils: An Overview. In: Violante A, Huang PM, Gadd GM (Eds.) **Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**. vol. 1, pp. 1–52. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- IBRAM (2018) Relatório Anual Julho 2017 | Junho 2018. In: Instituto Brasileiro De Mineração. Disponível em: http://portaldamineracao.com.br/ibram/wpcontent/uploads/2018/07/Diagrama%20A7%20Relat%20B3rioAnual_vers%20oweb.pdf
- Jay JA, Blute NK, Lin K, Senn D, Hemond HF, Durant JL (2005) Controls on arsenic speciation and solid-phase partitioning in the sediments of a two-basin lake. **Environmental science & technology**, 39(23), 9174-9181.

- Johnston CT, Tombácz E (2002) Surface chemistry of soil minerals. In: Schulze DG, Dixon JB (Eds.) **Soil Mineralogy with Environmental Applications**, vol. 7, pp. 37-67. Soil Science Society of America, Inc.
- Kabata-Pendias A (2010) Elements of Group 14 (Previously Group IVa). In: **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th edition. vol. 1, pp 331-352. CRC Press.
- Krishnamurti GS (2008) Chemical methods for assessing contaminant bioavailability in soils. In: Hartemink AE, McBratney AB, Naidu R (Eds.) **Developments in soil science**, vol. 32, pp. 495-520.
- Karathanasis AD, Hajek BF (1996) Elemental analysis by X-ray fluorescence spectroscopy. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH (eds) **Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods**, vol. 5, pp. 161-223.
- Kobayashi Y, Agusa T (2019) Arsenic metabolism and Toxicity in Humans and Animals: Racial and Species Differences. In: Yamauchi H, Sun G (Eds.) **Arsenic Contamination in Asia**. vol. 1. pp 13-28. Springer Switzerland.
- Komárek M, Vaněk A, Ettler V (2013) Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides—a review. **Environmental Pollution**, vol. 172, pp. 9-22.
- Kleber M, Eusterhues K, Keiluweit M, Mikutta C, Mikutta R, Nico PS (2015) Mineral-Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. **Advances in Agronomy**. vol 130, pp. 1–140. Academic Press Inc. doi:10.1016/bs.agron.2014.10.005.
- Kumpiene J, Giagnoni L, Marschner B, Denys S, Mench M, Adriaensen K, Vangronsveld J, Puschenreiter M, Renella G (2017) Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review. **Pedosphere**, vol. 27, n.3, pp. 389-406.
- Kumpiene J (2010) Trace element immobilization in soil using amendments. In: Hooda PS (ed) **Trace Element in Soils**. vol. 1, pp 353-380. Wiley-Blackwell, Chichester, UK.
- Kumpiene J, Antelo J, Brännvall E, Carabante I, Ek K, Komárek M, Söderberg C, Wårell L (2019) In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil – Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field—A review. **Applied Geochemistry**, vol. 100, pp. 335-351.
- Lefevre E, Bossa N, Wiesner MR, Gunsch CK (2016) A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. **Science of The Total Environment**, vol. 565, pp. 889-901.
- Lindsay WL (1979) Lead. In: **Chemical Equilibria in Soils**. vol. 1, pp. 328-342. The Blackburn Press
- Lindsay WL, Norvell WA (1978) Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 42, pp. 421–428.
- Libralato G, Devoti AC, Ghirardini AV, Vignati DAL (2017) Environmental effects of nZVI for land and groundwater remediation. In: Lofrano G, Libralato G, Brown J (eds) **Nanotechnologies for Environmental Remediation**. vol. 1, pp. 269-286. Springer, Cham.
- Litter MI, Ingallinella AM, Olmos V, Savio M, Difeo G, Botto L, Torres EMF, Taylor S, Frangie S, Herkovits J, Schalamuk I, González MJ, Berardozi E, Einschlag FSG, Bhattacharya P, Ahmad A (2019) Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices. **Science of The Total Environment**, vol. 690, pp. 778-789.
- Litter MI (2019) Arsenic removal by iron-based nanomaterials. In: **Environmental Arsenic in a Changing World: Proceedings of the 7th International Congress and Exhibition on Arsenic in the Environment (AS 2018)**, July 1-6, 2018, Beijing, PR China. pp 18-21. CRC Press.

- Liu Y, Lowry GV (2006) Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination. **Environmental Science & Technology**, vol. 40, n. 19, pp. 6085-6090.
- Liu A, Liu J, Han J, Zhang WX (2017) Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 322, pp. 129-135.
- Li H, Dong X, da Silva EB, de Oliveira LM, Chen Y, Ma LQ (2017) Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, vol. 178, pp. 466-478.
- Li S, Yan W, Zhang WX (2009) Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. **Green Chemistry**. vol. 11, n. 10, pp. 1618-1626.
- Relievre B, Bruneau C, Legeay M, Parisot J, Cloquet C (2020) Identification of the origin of infantile saturnism based on lead isotopic and elemental ratios. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 62, 126627.
- López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rauret G, Lachica M, Barahona E, Gomez A, Ure AM, Muntau H, Quevauviller P (2002) Extraction procedures for soil analysis. In: Quevauviller P (Ed.) **Methodologies for soil and sediment fractionation studies**, vol. 1, pp. 28-57. The Royal Society of Chemistry.
- Lopez-Capel E, Zwart K, Shackley S, Postma R, Stenstrom J, Rasse DP, Budai A, Glaser B (2016) Biochar properties. In: Shackley S, Ruysschaert G, Zwart K, Glaser B (Eds.) **Biochar in european soils and agriculture: science and practice**, vol. 1, pp.41-72. Routledge, Taylor & Francis Group, Abington, UK.
- Mackenzie K, Georgi A (2019) nZVI Synthesis and Characterization. In: Phenrat T, Lowry GV (eds) **Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications**. vol. 1, pp 45-95. Cham, Switzerland: Springer.
- Manning BA, Fendorf SE, Goldberg S (1998) Surface structures and stability of As(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. **Environmental Science and Technology**. vol. 32, pp. 2383–2388.
- McBride MB (1994). Trace and toxic elements in soils. In: **Environmental chemistry of soils**. vol. 1, pp. 315-348. Oxford University Press, New York.
- Martins J (2009) **Análises de solos e sedimentos de corrente, nas áreas das usinas de fundição de chumbo do calabouço (ciem-cprm) e de beneficiamento de minério aurífero do morro do ouro (parque municipal morro do ouro), no município de Apiaí – SP**. Trabalho de conclusão de curso, Unesp, Rio Claro. 117p.
- Martins J, Figueiredo BR (2014) Testes de mobilidade de chumbo e arsênio em solo contaminado de Apiaí (SP). **Geochimica Brasiliensis**. vol. 28, n. 2, pp. 189-200. doi:10.21715/gb.v28i2.414
- Maurice PA, Hochella MF (2008) Nanoscale Particles and Processes. A New Dimension in Soil Science. In: Sparks DL (Ed) **Advances in Agronomy**. vol. 100, Issue C, pp. 123–153. Academic Press Inc.
- Mehlich A (1984) Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in soil science and plant analysis**, vol. 15, n.12, pp. 1409-1416.
- Mehlich A (1953) Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH_4 . Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, 195 p.
- Melamed R, Ma LQ (2008) Phosphate-induced lead immobilization in contaminated soils: mechanisms, assessment, and field application. In: Violante A, Huang PM, Gadd GM (Eds.) **Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**. vol. 1, pp. 607-630. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Mikutta R, Kleber M, Kaiser K, Jahn R (2005) Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 69, n.1, pp. 120-135.

- Milanez B (2017) Mineração, ambiente e sociedade: impactos complexos e simplificação da legislação. Boletim regional, urbano e ambiental. pp 1-10. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/7936#:~:text=Reposit%C3%B3rio%20do%20Conhecimento%20do%20Ipea,complexos%20e%20simplifica%C3%A7%C3%A3o%20da%20legisla%C3%A7%C3%A3o&text=A+abstract%3A,e%20ao%20local%20da%20mina.>
- Mudd GM, Jowitt SM, Werner TT (2017) The world's lead-zinc mineral resources: scarcity, data, issues and opportunities. **Ore Geology Reviews**, vol. 80, pp. 1160-1190.
- Mueller NC, Nowack B (2010) Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. **Elements**, vol. 6, n.6, pp. 395-400.
- Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, Lama Y, Saha AK (2016) A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 46, n. 5, pp. 443-466.
- Naidu R, Bolan N S (2008) Contaminant chemistry in soils: key concepts and bioavailability. In: Hartemink AE, McBratney AB, Naidu R (Eds.) **Developments in soil science**, vol. 32, pp. 9-37.
- Ng JC, Ciminelli V, Gasparon M, Caldeira C (2019) Health risk apportionment of arsenic from multiple exposure pathways in Paracatu, a gold mining town in Brazil. **Science of The Total Environment**, vol. 673, pp. 36-43.
- NanoRem (2017) NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons. In: **NanoRem Bulletins**. vol. 7, pp. 1-8.
- Novozamsky I, Lexmond TM, Houba VJG (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some metals by plants. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. vol. 51, pp. 47-58.
- O'Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, vol. 51, pp. 104-122.
- O'Day PA (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. **Elements**, vol. 2, n.2, 77-83.
- Oliveira SMOB, Blot A, Imbernon RAL, Magat P (1996) Jarosita e plumbojarosita nos gossans do distrito mineiro de Canoas (PR). **Revista Brasileira de Geociências**, vol. 26, n.1, pp. 3-12.
- Palmer MJ, Jamieson HE, Radková AB, Maitland K, Oliver J, Falck H, Richardson M (2021) Mineralogical, geospatial, and statistical methods combined to estimate geochemical background of arsenic in soils for an area impacted by legacy mining pollution. **Science of The Total Environment**, vol. 776, 145926.
- Patil MP, Ngabire D, Thi HHP, Kim MD, Kim GD (2017) Eco-friendly synthesis of gold nanoparticles and evaluation of their cytotoxic activity on cancer cells. **Journal of Cluster Science**, vol. 28, n.1, pp. 119-132.
- Pierzynski GM, Vance GF, Sims JT (2005) Environmental Testing: Soils, Waters, Plants, Wastes, Organics. In: **Soils and environmental quality**. 3th edition, vol. 1, pp 105-129. CRC press.
- Pignatello JJ (2013) Adsorption of dissolved organic compounds by black carbon. In: Xu J, Sparks DL (Eds) **Molecular Environmental Soil Science**. Progress in soil Science. vol. 1, pp. 359-385. Springer, Dordrecht.
- Pettinelli D (2011) Recommended Soil Tests for Extractable Lead. In: **Recommended soil testing procedures for the northeastern United States**. 3th Edition, vol. 1, pp. 95-98.
- Qafoku NP, van Ranst E, Noble A, Baert G (2004) Variable Charge Soils: Their Mineralogy, Chemistry and Management. **Advances in Agronomy**. vol. 84, pp. 159-215. Academic Press Inc. doi:10.1016/S0065-2113(04)84004-5.

- Qian L, Zhang W, Yan J, Han L, Chen Y, Ouyang D, Chen M (2017) Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr (VI) removal. **Environmental pollution**, vol. 223, pp. 153-160.
- Rauret G (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, vol. 46, pp. 449–455.
- Raij B van, Peech M (1972) Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 36, n.4, pp. 587-593.
- Ramos MA, Yan W, Li XQ, Koel BE, Zhang WX (2009) Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 113, n.33, pp. 14591-14594.
- Ribas D, Černík M, Benito JA, Filip J, Marti V (2017) Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 320, pp. 290-299.
- Ribas D, Pešková K, Jubany I, Parma P, Černík M, Benito JA, Martí V (2019) High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina. **Chemical Engineering Journal**, vol. 366, pp. 235-245.
- Sá Mendonça E, Matos ES (2005) Carbono Orgânico Total no Solo. In: Sá Mendonça E, Matos ES (Eds.) **Matéria Orgânica do Solo: Métodos de Análises**. vol. 1, pp. 1-5. Viçosa.
- Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, vol. 22, n.3, pp. 152-159.
- Schaetzl R, Anderson S (2005) Basic concepts: soil morphology. In: Soil Genesis and Geomorphology. pp. 9-31. Cambridge University Press.
- Scheckel KG, Chaney RL, Basta NT, Ryan JA (2009) Advances in assessing bioavailability of metal (loid)s in contaminated soils. In: Sparks DL (Ed) **Advances in Agronomy**. vol. 104, pp. 1-52. Academic Press Inc.
- Scheinost AC, Kretzschmar R, Pfister S, Roberts DR (2002) Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. **Environmental Science & Technology**, vol. 36, n.23, pp. 5021-5028.
- Seyfferth AL, Limmer MA, Dykes GE (2018) On the use of silicon as an agronomic mitigation strategy to decrease arsenic uptake by rice. In: Sparks DL (Ed) **Advances in Agronomy**, vol. 149, pp. 49-91. Academic Press Inc.
- Shakya AK, Ghosh PK (2019) Stability against arsenic leaching from biogenic arsenosulphides generated under reduced environment. **Journal of Cleaner Production**, vol. 208, pp. 1557-1562.
- Shang C, Zelazny LW (2008) Selective dissolution techniques for mineralogical analysis of soils and sediments. In: Ulery AL, Drees LR (Eds.) **Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical methods**. SSSA Book Seri. vol. 5, pp. 33-80. SSSA, Madison, WI.
- Silva APM, Viana JP, Cavalcante ALB (2012) **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas**. pp. 1-40. Relatório de Pesquisa, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA.
- Silva MRD (2017) **Potencial fitorremediador de Canavalia ensiformis em Neossolos Flúvicos do Vale do Ribeira contaminado com chumbo, arsênio e zinco**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. 79 p.
- Silveira ML, Alleoni LRF, O'connor GA, Chang AC (2006) Heavy metal sequential extraction methods—a modification for tropical soils. **Chemosphere**, vol. 64, n.11, pp. 1929-1938.

- Singh R, Misra V (2016) Stabilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles: Role of Polymers and Surfactants. In: Aliofkhaezrai M (ed.) **Handbook of Nanoparticles**. vol.1, pp. 985-1007. Springer Switzerland
- Sobrinho, NMBA, Barra, CM, Lã, OR (2002) Química dos metais pesados no solo. In: Melo VF, Alleoni LRF (Eds.) **Química e Mineralogia do Solo**. pp. 249-312. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Parte II.
- Sohi SP, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R (2010) A review of biochar and its use and function in soil. In: Sparks DL (Ed) **Advances in Agronomy**. vol .105, pp. 47-82. Academic Press Inc.
- Soukup DA, Buck BJ, Harris W (2008) Preparing soils for mineralogical analyses. In: Ulery AL, Drees LR (Eds.) **Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical methods**. SSSA Book Series. 5. pp 13-31. SSSA, Madison, WI.
- Sparks DL (2005) Toxic metals in the environment: The role of surfaces. **Elements**. vol 1, n.4, pp. 193–197. doi: 10.2113/gselements.1.4.193.
- Sparks DL (2019) Fundamentals of Soil Chemistry. In: Maurice P (Ed.) **Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society**, vol 5, pp 1-11. doi:10.1002/9781119300762.wsts0025
- Sprague DD, Vermaire JC (2018) Legacy arsenic pollution of lakes near cobalt, Ontario, Canada: arsenic in Lake water and sediment remains elevated nearly a century after mining activity has ceased. **Water, Air, & Soil Pollution**, vol. 229, n.3, pp. 87.
- Strawn DG, Sparks DL (2000) Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. **Soil Science Society of America**. vol. 64, pp. 144–156.
- Strawn DG (2018) Review of interactions between phosphorus and arsenic in soils from four case studies. **Geochem Transactions**. vol. 19, n.10. <https://doi.org/10.1186/s12932-018-0055-6>
- Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok YS (2016) Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, vol. 287, pp. 618-632.
- Steinnes E (2013) Lead. In: Alloway BJ (ed) **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3th edition, pp. 241- 272. Springer Netherlands.
- Stuckey JW, Sparks DL, Fendorf S (2016) Delineating the convergence of biogeochemical factors responsible for arsenic release to groundwater in South and Southeast Asia. In: Sparks DL (Eds) **Advances in Agronomy**. vol. 140, pp. 43-74. Academic Press.
- Sumner ME, Miller WP (1996) Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH (eds) **Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods**, vol. 5, pp. 1201-1229.
- Tiberg C, Sjöstedt C, Eriksson AK, Klysubun W, Gustafsson JP (2020) Phosphate competition with arsenate on poorly crystalline iron and aluminum (hydr) oxide mixtures. **Chemosphere**, vol. 255, 126937.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, vol. 51, n. 7, pp. 844-851.
- Teixeira PC, Campos DVB de, Saldanha MFC (2017) pH do solo. In: Teixeira PC, Donagemma GK, Fontana A, Teixeira WG (Eds.) **Manual de Métodos de Análise de Solo**. vol 3, pp. 199-202. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
- Thomé A, Reginatto C, Vanzetto G, Braun AB (2018) Remediation Technologies Applied in Polluted Soils: New Perspectives in This Field. In: **The International Congress on Environmental Geotechnics**. pp. 186-203. Springer, Singapore.
- United States Environmental Protection Agency (2007) Method 3051A (SW-846): **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Revision 1. Washington, DC.

- United States Environmental Protection Agency (1992) Method 1311 (SW-846): **Toxicity Characteristic Leaching Procedure**. Washington, DC.
- UDEQ (2015) Five-year review report for Jacob's smelter superfund site, Stockton, Utah. Utah Department of Environmental Quality. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/08/1547111.pdf>.
- Ure AM, Davidson CM (2002) Chemical Speciation in soils and related materials by selective chemical extraction. In: Ure AM, Davidson CM (Eds.) **Chemical Speciation in the Environment**. 2th edition. vol 10, pp. 265-300. Blackwell Science Ltd.
- Ure AM, Quevauviller P, Muntau H, Griepink B (1993) Speciation of heavy-metals in soils and sediments - an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. vol. 51, pp. 135–151.
- Vance ME, Kuiken T, Vejerano, E. P., McGinnis, SP, Hochella MF Jr, Rejeski D, Hull MS (2015) Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 6, pp. 1769-1780.
- Violante A (2013) Elucidating mechanisms of competitive sorption at the mineral/water interface. In: Sparks DL (ed) **Advances in Agronomy**, vol. 118, pp. 111-176.
- Violante A, Pigna M, Cozzolino V, Huang PM (2011) Impact of Soil Physical, Chemical, and Biological Interactions on the Transformation of Metals and Metalloids. In: Huang PM, Li Y, Sumner M (Eds.) **Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes**. 2th edition. pp 8-1/8-29.
- Visentin, C, Silva, AWT, Braun, AB, Thomé, A (2019) Lifecycle assessment of environmental and economic impacts of nano-iron synthesis process for application in contaminated site remediation. **Journal of Cleaner Production**. v. 231, pp. 307-319.
- Vítková M, Rákosová S, Michálková Z, Komárek M (2017) Metal (loid) s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. **Journal of Environmental Management**, vol. 186, pp. 268-276.
- Vítková M, Puschenreiter M, Komárek M (2018) Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal (loid) contaminated soils. **Chemosphere**, vol. 200, pp. 217-226.
- Waychunas GA (2001) Structure, aggregation and characterization of nanoparticles. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, vol. 44, n.1, pp. 105-166.
- Wang S, Zhao M, Zhou M, Li YC, Wang J, Gao B, Sato S, Fenf K, Yin W, Igalavithana AD, Oleszczuk P, Wang X, Ok YS (2019) Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 373, pp. 820-834.
- Wang L, Xu J, Yan Y, Liu H, Karunakaran T, Li F (2019) Green synthesis of gold nanoparticles from *Scutellaria barbata* and its anticancer activity in pancreatic cancer cell (PANC-1). **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, vol 47, n.1, pp. 1617-1627.
- Weis D (2016) Lead. In: White WM (Ed.) **Encyclopedia of Geochemistry**. vol. 1, pp. 811-813. doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9
- Weiler J, Firpo BA, Schneider IA (2020) Technosol as an integrated management tool for turning urban and coal mining waste into a resource. **Minerals Engineering**, vol. 147, 106179.
- Wenzel WW (2013) Arsenic. In: Alloway BJ (ed) **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3th edition, vol. 1, pp. 241- 272. Springer Netherlands.

- Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, vol. 436, pp. 309–323.
- Williams PN, Villada A, Deacon C, Raab A, Figuerola J, Green AJ, Feldmann J, Meharg AA (2007) Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. **Environmental Science & Technology**, vol. 41, pp. 6854-6859
- Witt III EC, Shi H, Wronkiewicz DJ, Pavlowsky RT (2014) Phase partitioning and bioaccessibility of Pb in suspended dust from unsurfaced roads in Missouri — A potential tool for determining mitigation response. **Atmospheric Environment**, vol. 88, pp. 90-98.
- Williford CW, Li Z, Wang Z, Bricka RM (1999) Vertical column hydroclassification of metal-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 66, n. 1-2, pp. 15-30.
- Xu XY, McGrath SP, Meharg AA, Zhao FJ (2008) Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. **Environmental Science & Technology**, vol 42, n.15, pp. 5574-5579.
- Xue W, Huang D, Zeng G, Wan J, Cheng M, Zhang C, Hu C, Li J (2018) Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: a review. **Chemosphere**, vol. 210, pp. 1145-1156.
- Yu Z, Hu L, Lo IM (2019) Transport of the arsenic (As)-loaded nano zero-valent iron in groundwater-saturated sand columns: Roles of surface modification and As loading. **Chemosphere**, vol. 216, pp. 428-436.
- Zhang S, Lyu H, Tang J, Song B, Zhen M, Liu X (2019) A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water. **Chemosphere**, vol. 217, 686-694.
- Zhang H, Selim HM (2008) Reaction and transport of arsenic in soils: equilibrium and kinetic modeling. In: Sparks DL (ed) **Advances in Agronomy**, vol. 98, pp. 45-115. Academic Press.
- Zhao X, Liu W, Cai Z, Han B, Qian T, Zhao D (2016). An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. **Water Research**, vol.100, pp. 245-266.
- Zhu K, Chen C (2019) Application of nZVI and its composites into the treatment of toxic/radioactive metal ions. In: Chen, C (Ed.) **Interface Science and Technology**. vol. 29, pp. 281-330. Elsevier.
- Zou Y, Wang X, Khan A, Wang P, Liu Y, Alsaedi A, Hayat T, Wang X (2016) Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Science & Technology**, vol. 50, n. 14, pp. 7290-7304.