



Characterization of the chemical element arsenic and bioremediation of contaminated soils

Caracterização do elemento químico arsênio e a biorremediação de solos contaminados

**RENER, Clarissa Nascimento Soares⁽¹⁾; FAÉ, Jair⁽²⁾;
FERRAZ, Ibirá Ferro⁽³⁾; OLIVEIRA JÚNIOR, Rafael Cavalcanti de⁽⁴⁾;
SANTA'NNA, Selenobaldo Alexinaldo Cabral de⁽⁵⁾; MIRANDA, Paulo Rogério Barbosa de⁽⁶⁾; PAVÃO, Jessé Marques da Silva Junior⁽⁷⁾**

⁽¹⁾ 0000-0002-1566-0226; Centro Universitário Cesmac/Aluno e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais e Pesquisador do Laboratório de Emergência e Resiliência de Ecossistemas - LERE/CESMAC/UNICAMP. Maceió, AL, Brasil. E-mail: clarissanosares@gmail.com.

⁽²⁾ 0000-0002-4665-2341; Centro Universitário Cesmac / Aluno e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais. Maceió, AL, Brasil. E-mail: jairfae@cesmac.edu.br.

⁽³⁾ 0000-0003-1556-6448; Centro Universitário Cesmac / Aluno e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais. Maceió, AL, Brasil. E-mail: ibirafferroadm@gmail.com.

⁽⁴⁾ 0000-0003-0462-7575; Centro Universitário Cesmac / Docente e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais. Maceió, AL, Brasil. E-mail: rafaelcoj@gmail.com.

⁽⁵⁾ 0000-0001-8893-7671; Centro Universitário Cesmac / Docente e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais. Maceió, AL, Brasil. E-mail: selenobaldo.santanna@cesmac.edu.br.

⁽⁶⁾ 0000-0002-8933-9945; Centro Universitário Cesmac / Docente e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais. Maceió, AL, Brasil. E-mail: oluap81@gmail.com.

⁽⁷⁾ 0000-0002-5217-3857; Centro Universitário Cesmac/Docente e Pesquisador do Programa Análises de Sistemas Ambientais e Pesquisador - Chefe do Laboratório de Emergência e Resiliência de Ecossistemas - LERE/CESMAC/UNICAMP. Maceió, AL, Brasil. E-mail: jesse.marques@cesmac.edu.br.

O conteúdo expresso neste artigo é de inteira responsabilidade dos/as seus/as autores/as.

ABSTRACT

Arsenic is a major concern for the environment, as its rate of soil contamination is intense, whether in natural processes or by human activities (use of insecticides, herbicides and fertilizers). Bioremediation is a sustainable technique that can be considered safe, less costly and aggressive to the environment and uses microorganisms as a tool for the remediation of soils contaminated by arsenic, in order to reduce or eliminate the degradation of these soils. Given the need for the scientific community to improve its techniques and several companies, especially those related to consulting and environmental remediation, arouse interest in the implementation of bioremediation, as an option for the rehabilitation of contaminated areas. The objective is to elaborate a wide literature review and identify the main characteristics of arsenic soil contamination, using bioremediation. An integrative literature review was applied using the terms Arsenic, Bioremediation and Soil in Portuguese, English and Spanish. We searched the databases Scielo, Pubmed, Academic Google and BDTD using a 10 years time-frame. The review showed that soil contamination with arsenic directly affects the quality of agricultural products, productivity, ecosystem sustainability and biodiversity. It is concluded that the available bioremediation techniques often need to be used together, in order to face the mixture of different toxic components in the same area.

RESUMO

O arsênio é uma fonte de preocupação ambiental, pois seu índice de contaminação no solo é intenso, seja em processos naturais ou por atividades antrópicas (uso de inseticidas, herbicidas e fertilizantes). A biorremediação é uma técnica sustentável que pode ser considerada segura, menos onerosa e agressiva ao meio ambiente e utiliza microrganismos como ferramenta para a remediação de solos contaminados por arsênio, com o intuito de diminuir ou eliminar a degradação destes solos. Tendo em vista a necessidade de a comunidade científica aperfeiçoar suas técnicas e diversas empresas, principalmente as relacionadas com consultorias e remediação ambiental, despertar interesse pela implantação da biorremediação, como

INFORMAÇÕES DO ARTIGO

Histórico do Artigo:

Submetido: 27/09/2021

Aprovado: 02/02/2022

Publicação: 01/04/2022



Keywords:

heavy metal,
environment, soil
contamination,
sustainability.

Palavras-Chave:

Metal pesado, meio
ambiente, contaminação
do solo, sustentabilidade.

opção para a reabilitação de áreas contaminadas. Objetivou-se com esta pesquisa elaborar uma ampla revisão de literatura e identificação das maiores características da contaminação de solos com arsênio, utilizando a biorremediação para remoção, degradação, armazenamento ou imobilização do contaminante. A metodologia corresponde à revisão integrativa de literatura, com base nos termos: Arsênio. Biorremediação. Solo. Todos os termos foram pesquisados em português, inglês e espanhol, nos últimos 10 anos, utilizando as bases de dados: Scielo, Pubmed, Google Acadêmico e BDTD. Mostra-se que a contaminação dos solos com arsênio afeta diretamente a qualidade dos produtos agrícolas, a produtividade, a sustentabilidade dos ecossistemas e a biodiversidade. Conclui-se que as técnicas de biorremediação disponíveis muitas vezes precisam ser utilizadas em conjunto, para que se possa enfrentar a mistura dos diversos componentes tóxicos numa mesma área.

Introdução

O elemento químico arsênio (As) é um metaloide, com propriedades entre os metais e ametais (SOUZA, 2018). Segundo a Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (ATSDR, 2019), o arsênio é o primeiro da lista de ordem de prioridade das substâncias tóxicas, que constituem potenciais ameaças para a saúde humana, seguido pelo chumbo e o mercúrio. O arsênio é altamente tóxico e a biodisponibilidade e os efeitos fisiológicos/toxicológicos dependem de sua forma química, portanto é importante o conhecimento da especiação e transformação no meio ambiente, necessitando de métodos adequados para a separação e determinação das espécies de arsênio (DA SILVA et al., 2014; MERTINS et al., 2019).

Este elemento é encontrado na atmosfera, em solos e rochas, águas naturais e organismos; é emitido para o meio ambiente como resultado de atividade vulcânica e industrial e amplamente distribuído na crosta terrestre (SILVA, 2016). Sendo amplamente distribuído no planeta, é considerado o 47º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,0006% e concentração média de 2,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) com elevada capacidade de se associar a outros elementos (ROSA, 2011; SANTOS, 2016; SOUZA, 2018). O arsênio inorgânico encontra-se combinado com outros elementos: oxigênio, cloro e enxofre, ocorrendo na indústria, produtos de construção e água contaminada com arsênio. Por outro lado, o arsênio orgânico é combinado com carbono e hidrogênio, podendo ficar presente em alimentos, como peixe e mariscos, entretanto apresentando menos toxicidade do que os compostos inorgânicos de arsênio (ATSDR, 2007; IARC, 2012).

Devido ao aumento da população e da demanda por produtos agrícolas (FOLEY, 2011; TILMAN et al., 2011; XU et al., 2019), a contaminação do solo está aumentando em níveis alarmantes e está se tornando uma grave crise ambiental global (AMUNDSON, 2015; MUELLER et al., 2012; XU et al., 2019). A contaminação por metais pesados no solo (com significativo nível de toxicidade biológica) ocorre devido às atividades antrópicas, dentre eles destaque os seguintes elementos: mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), arsênio (As), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), estanho (Sn), vanádio (V). Os metais pesados são extremamente perigosos para o meio ambiente e organismos, porquanto podem contaminar toda uma cadeia alimentar, sendo de difícil identificação e correção (SU; JIANG; ZHANG, 2014).

Uma forma para reduzir ou eliminar a contaminação de metais pesados no solo, é a biorremediação, técnica que utiliza microrganismos como ferramenta para a remediação de ambientes contaminados e vem despertando interesse acadêmico e de empresas ligadas ao ramo da mineração e metalurgia, pelo fato das bactérias apresentarem uma ampla diversificação metabólica, possibilitando inúmeros estudos relacionados a esse grupo (AGUILAR, 2018).

Este artigo explorará a importância do conhecimento da especiação e transformação no meio ambiente pelo elemento químico arsênio, além da importância da biorremediação em processo de diminuição ou eliminação de solos contaminados por arsênio. Ademais, essa técnica pode ser considerada segura, menos onerosa e menos agressiva ao meio ambiente (PLAZA; PIOTROWSKA-SEGET, 2016; BISOGNIN et al., 2018). Em todo o mundo, já foram registrados diversos casos de contaminação por arsênio, como: Taiwan, México, Chile, Argentina, Tailândia, USA, Canada, Hungria, Japão, Bangladesh, Índia e Brasil (GHOSH et al., 2006; SOUZA, 2018). No Brasil, teve significativa contaminação ambiental, principalmente na região de Nova Lima, Ouro Preto, Mariana e áreas circunvizinhas, resultante de extensiva exploração mineral (BUNDSCHUS et al., 2012; SILVA, 2016).

Devido ao crescimento da contaminação de solo por arsênio de forma preocupante, fato que tem motivado a ampliação das pesquisas relacionadas à toxicidade deste contaminante, bem como a utilização de estratégias de descontaminação, além da necessidade de a comunidade científica aperfeiçoar suas técnicas e diversas empresas, principalmente as relacionadas com consultorias e remediação ambiental, despertar interesse pela implantação da biorremediação, como opção para a reabilitação de áreas contaminadas. Este artigo tem por objetivo elaborar uma ampla revisão de literatura e identificação das maiores características da contaminação de solos com arsênio, utilizando a biorremediação para remoção, degradação, armazenamento ou imobilização do contaminante.

Procedimento metodológico

Neste trabalho foi realizada uma pesquisa documental, com dados pesquisados em bibliografia nacional (livros, artigos e periódicos) e arquivos eletrônicos, retirados de banco de dados de renome científico: *Scielo*, *Pub Med*, *Google Acadêmico* e *BDTD*. A pesquisa se concretizou numa revisão integrativa de literatura, e foram selecionados todos os artigos científicos anexados ao acervo bibliográfico por meio de buscas com o uso de um descritor associado pelo operador booleano “AND”. As palavras-chaves utilizadas na busca foram: Arsênio. Solo. Biorremediação.

Os artigos foram lidos e alguns foram selecionados para análise e outros descartados do trabalho. Adotaram-se os seguintes critérios de inclusão: artigos escritos em português, inglês e espanhol, nos últimos 10 anos (2011 a 2021), com disponibilidade de texto completo em suporte eletrônico, publicado em periódicos de renome científico e critérios de exclusão:

foram todos os materiais anteriores à cronologia adotada na pesquisa e com outros idiomas diferentes dos citados anteriormente.

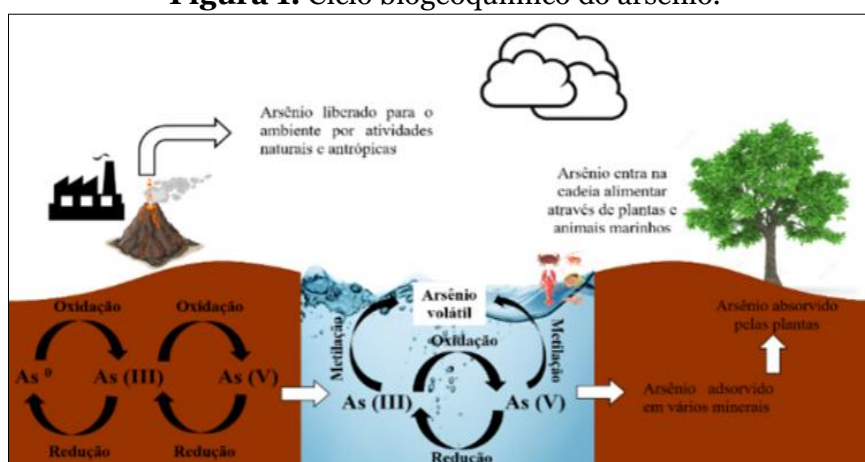
Refere-se ao termo biorremediação como uma tecnologia utilizada para tratar locais contaminados mediante o uso de agentes biológicos capazes de modificar ou decompor poluentes-alvo, transformando-os em produtos menos complexos (GOMEZ & SARTAJ, 2014; BISOGNIN et al., 2018).

Características do elemento arsênio e ciclo biogeoquímico

O arsênio (As) corresponde ao trigésimo terceiro elemento químico da tabela periódica com massa atômica 75 e características físico-químicas é classificado como um ametal, entretanto no cenário toxicológico é considerado um metal pesado altamente prejudicial à saúde humana (PEDROLO, 2018). Em geral, este elemento pode ser encontrado nos solos, nas rochas, nas águas e nos organismos. A emissão dele pode ser via natural, como pelas atividades vulcânicas que liberam, ou pela forma artificial, através das atividades mineiras e industriais, pela forma irregular de despejo de produtos que contenham arsênio, atingindo diretamente o meio de contato com o produto e outras atividades como a queima de combustível fóssil, que libera o contaminante para atmosfera, e também na utilização de alguns pesticidas com capacidade de contaminar o solo e afetar diretamente na qualidade dos produtos agrícolas (SILVA, 2016).

O ciclo biogeoquímico do arsênio envolve diversos processos físico-químicos, tais como, oxirredução, precipitação/solubilização e adsorção/dessorção e metilação, que controlam a sua mobilização e bioacumulação no ambiente, além de processos biológicos, conforme a Figura 1 (TSAI; SINGH; CHEN, 2009; REZENDE, 2017).

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do arsênio.



Fonte: TSAI; SINGH; CHEN, 2009; REZENDE, 2017.

Nos estudos em áreas contaminadas necessita-se avaliar as concentrações totais de metais ou ametais nos compartimentos ambientais e verificar a mobilidade e/ou biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos (SOARES, 2011; AGUIAR, 2019),

tendo em vista que a mobilização do arsênio pode ocorrer por meio de uma combinação de processos naturais: reações de intemperismo, atividade biológica, emissões vulcânicas e atividades antropogênicas (HAFEZNEZAMI et al., 2016; AGUIAR, 2019).

Esta desordem causada pelo arsênio no ambiente pela poluição é uma questão crítica em função de sua alta toxicidade e elevados níveis encontrados dos contaminantes. Portanto, é de grande importância compreender o comportamento desse elemento no ambiente (ISSA et al., 2011; AGUIAR, 2018). Em sua maioria os problemas ambientais relacionados ao arsênio são devido à mobilização das atividades industriais (fundições, mineração, geração de eletricidade a partir do carvão etc.) e agrícolas (herbicidas, inseticidas, algicidas, dissecantes, preservativos para madeira, estimulantes do crescimento para plantas e animais, etc.), que podem expor diretamente os organismos vivos à contaminação direta, ou ainda pela contaminação dos alimentos (BAIRD; CANN, 2011; SILVA, 2016). Segundo a Resolução CONAMA nº 420/2009, o valor máximo permitido para a concentração de arsênio no solo é 15 ppm, devido os efeitos deletérios à saúde (FAITA et al., 2013; FERNANDES, 2020).

Toxicidade do arsênio

O As pode ser encontrado em diferentes formas químicas. A toxicidade das diversas espécies de arsênio de forma decrescente: compostos de As(3+) inorgânicos - arsenitos, compostos As(5+) inorgânico - arsenato, composto As(3+) orgânico, composto As(5+) orgânico, sendo o As (3+) inorgânico cerca de 60 vezes mais tóxico que o As (5+) inorgânico (ANDRADE; ROCHA, 2016).

As formas orgânicas podem ser compostas pelo ácido monometilarsônico - MMA(V), ácido dimetilarsínico - DMA(V), arsenobetaína - AsB e arsenocolina - AsC (AHMED BAIG et al., 2010; PEDROLO, 2018). O arsênio pode ser utilizado na produção de ligas não-ferrosas, fabricação de semicondutores (emissão de luz, lasers, circuitos integrados e células solares). Como também, o ácido de arsênico e o trióxido de arsênio são usados em descolorantes, clareadores e dispersante de bolhas de ar na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias. (ANDRADE; ROCHA, 2016). Por outro lado, o arsênio inorgânico contribui para o câncer de pele, bexiga, pulmão, rim e fígado e aumenta o risco do desenvolvimento de diabetes e doenças cardiovasculares (hipertensão e aterosclerose), desordens neurológicas, distúrbios gastrointestinais, doenças renais e hepáticas, efeitos reprodutivos, entre outros, sendo as principais formas de exposição humana por meio de contatos profissionais e ambientais, contaminação da água e a poluição industrial (XU et al., 2013; MERTINS et al., 2019).

Segundo Andrade e Rocha (2016), o organismo humano age de forma a inibir a respiração celular, gerando grande acúmulo deste composto nas mitocôndrias e causando o comprometimento generalizado das funções do metabolismo das proteínas oriundas do efeito de suas propriedades químicas muito similares as do fósforo. A dose letal média do arsênio é

de 0,07 g/kg, sendo praticamente todos os compostos de arsênio tóxicos para o ser humano, uns mais do que outros. Além de tóxico, o arsênio é bioacumulativo semelhante-se ao mercúrio e o chumbo (ANDRADE; ROCHA, 2016). O arsênio é um composto natural presente na terra e está em constante contato com os seres humanos, como apresenta a Tabela 2, porém a sua intoxicação dá-se pela exposição exagerada de quantidades de arsênio (BARBOSA, 2020).

Tabela 2. Níveis aceitáveis de contaminação de Arsênio.

Ar	Níveis de arsênio no ambiente		Níveis normais de arsênio no homem
	Solo	Água	
1-3 ng.m⁻³ em locais remotos	Varia entre 0,01 - 600 mg.kg ⁻¹ :	A água potável contém em média 2 µg/l ⁻¹	< 1 µg/l ⁻¹ no sangue
20 -100 ng.m⁻³ em áreas urbanas	valor médio: 2 - 20 mg.kg ⁻¹	de arsênio	< 100 µg/l ⁻¹ na urina
			≤ 1 ppm nas unhas
			≤ 1 ppm no cabelo

Fonte: IARC, 2012; BARBOSA, 2020.

Recentemente, houve um grande aumento no nível de arsênio no solo em muitos países, levando ao desenvolvimento de novas técnicas amigáveis ao meio ambiente para solucionar problemas, uma vez que o arsênio é altamente solúvel e tóxico (MECWAN NEHA; YAGNIK; SOLANKI HITESH, 2018). É por isso que a contaminação do solo com arsênio é preocupante pelos efeitos sobre a saúde humana - elemento carcinogênico, bem como pelos prejuízos causados à biota do solo (ALMEIDA et al., 2018).

Como visto na Tabela 2, no solo, a concentração de As varia entre 2 - 20 mg.kg¹, logo se estiver acima de 20 mg.kg¹, é considerado alto e perigoso para o meio ambiente, sendo amplamente utilizado na produção de pesticidas, herbicidas e preservativos de madeira, pois tende a ser tóxico para insetos, pragas e bactérias (RAHMAN et al., 2004; MECWAN NEHA; YAGNIK; SOLANKI HITESH, 2018). A contaminação de metal pesado no solo tem a probabilidade forte de representar riscos e perigos para os seres humanos e o ecossistema, por meio de: ingestão direta ou contato com solo contaminado, a cadeia alimentar (solo-planta-humano ou solo-planta-animal-humano), consumo de água subterrânea contaminada, redução na qualidade dos alimentos (segurança e comercialização) via fitotoxicidade, redução na usabilidade da terra para a produção agrícola, gerando insegurança alimentar e problemas de posse da terra (MCLAUGHLIN et al., 2000; WUANA, OKIEIMEN, 2011).

Quando se almeja a proteção adequada e a restauração dos ecossistemas do solo contaminados por arsênio, é necessária sua caracterização e remediação, a fim de proporcionar uma visão sobre especiação e biodisponibilidade do metal. Em contrapartida, a remediação de solos contaminados por metais pesados, necessita do conhecimento da fonte da contaminação, química básica e ambiental, além dos efeitos de saúde associados (riscos) a estes metais. Logo, poderia ser feita uma avaliação de risco, que é uma ferramenta científica eficiente, permitindo que os tomadores de decisão gerenciem os locais contaminados, de forma econômica,

preservando a saúde dos seres e do ecossistema (ZHAO, KALUARACHCHI, 2002; WUANA, OKIEIMEN, 2011).

Biorremediação de solos contaminados por arsênio

Nos últimos anos, a biorremediação de solos contaminados com As tem ganhado destaque, em parte porque é um assunto pouco compreendido (NEERATANAPHAN et al., 2016). O Brasil preocupa-se em direcionar maior atenção em relação ao meio ambiente, para assegurar a proteção e preservação, entretanto, infelizmente essa preocupação por si só não é capaz de acabar com a degradação desenfreada dos recursos naturais (QUARTO & LAVENHAR, 2016). Com a finalidade de amenizar e melhorar essa situação, é necessário o emprego da sustentabilidade no desenvolvimento industrial e humano, o correto manejo dos recursos naturais e o tratamento e disposição adequada dos resíduos gerados. Logo, é nesse contexto que a biorremediação surge como ferramenta para reduzir os impactos ambientais gerados pela poluição.

A biorremediação é definida como um processo de tratamento de áreas degradadas utilizando organismos vivos (fungos, bactérias, leveduras e plantas) ou seus componentes usados para remoção ou redução das concentrações de substâncias poluentes em ambientes onde se encontram (LOPES, 2014; COELHO, 2018). Esta técnica é indicada em ambientes contaminados por moléculas orgânicas de alto grau de toxicidade e de degradação complexa, sendo vantajosa e eficaz, devido à eficiência biológica das espécies utilizadas nesta técnica (FERREIRA et al., 2019).

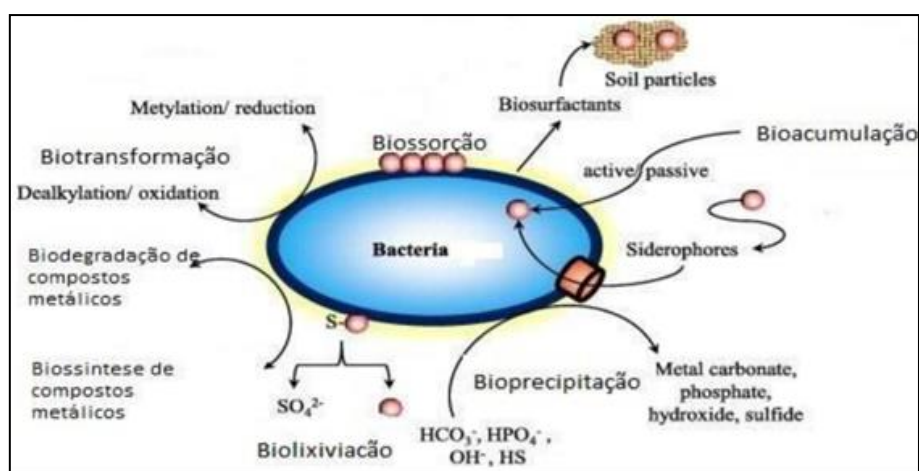
A biorremediação realizada por microrganismos é recomendada por não causar poluição secundária, ou então causar menos do que os outros métodos. Entretanto, essa ação não é imediata, até porque os seres que conseguem absorver as substâncias têm seus limites e ações condicionadas, para limpeza da área afetada (OSBORNE, 2018). Com isso, a aplicação de processos biotecnológicos envolvendo microrganismos a fim de solucionar ou minimizar problemas de poluição ambiental com metais tóxicos, tem se tornado crescente (MADHUMITA et al., 2015). Além disso, há diversos mecanismos microbianos de remoção do arsênio e ocorrem por: adsorção, desmetilação, biometilação, complexação, bioacumulação, e processos de oxido-redução, segundo a Figura 2 (TSEZOS, 2009; AGUILAR, 2018).

Um dos grandes problemas da presença de metais pesados, como o arsênio no ambiente é o fato de que eles não sofrem decomposição e não podem ser destruídos. Por isso, são recalcitrantes e acumulam nos seres vivos, causando distúrbios na cadeia alimentar (AGUILAR, 2018). Pelo fato de a contaminação por metais pesados ser incolor e inodoro, fica bem difícil ser notada. Além disso, em curto período, não explicitamente prejudica o meio ambiente. Por outro lado, em alguns casos ultrapassa a tolerância ambiental ou as condições

ambientais mudaram, pelo fato que metais pesados no solo podem ser ativados e causar graves danos ecológicos. Logo, geralmente, a contaminação por metais pesados é composta por bombas-relógio químicas (CTBs) (WOOD, 1974; SU; JIANG; ZHANG, 2014).

O processo de biorremediação pode utilizar microrganismos autóctones ou alóctones. Os autóctones são isolados e selecionados a partir de amostras do próprio ambiente a ser tratado. Por outro lado, os alóctones são adquiridos em meio de cultura e outras fontes. Além disso, é importante o conhecimento dos fatores abióticos (textura do solo, o teor de oxigênio, a temperatura, o teor de nutrientes, pH) para o sucesso da biorremediação em solos diferenciados (AGUILAR, 2018).

Figura 2. Processo de biorremediação em solos poluídos por metais.



Fonte: Tsezos, 2009; Aguilar, 2018.

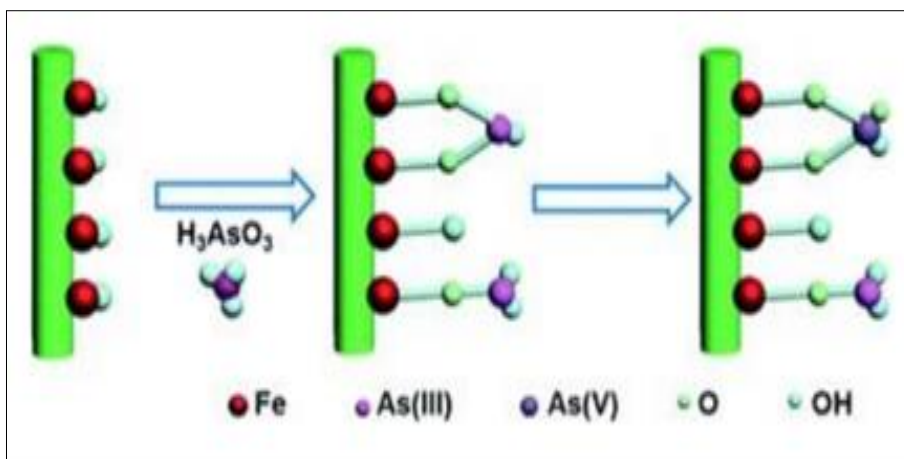
Adsorção Em Superfície Microbiana

A biossorção corresponde à adsorção de metais pesados com utilização de um bioadsorvente, na superfície de microrganismos vivos ou mortos, como bactérias, fungos ou leveduras (LESMANA et al., 2009; AGUILAR, 2018). As biomassas que promovem a biossorção são chamadas de biossorbentes (casca do coco verde, fibra de coco, casca de amendoim, casca de banana, casca de arroz e a serragem de madeira) e correspondem a uma alternativa de tratamentos de efluentes (AGUILAR, 2018).

Nesse processo de transferência de massa, na qual se baseia na capacidade de algumas substâncias reterem moléculas sobre sua superfície de forma mais ou menos reversível, envolve a separação da substância de uma fase, acompanhada por sua acumulação ou concentração na superfície de outra. Sendo assim, a adsorção física ocorre por forças de van der Waals e forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (AGUILAR, 2018).

Segundo Da Silva et al. (2014), neste caso, o processo de biorremediação compreende seis mecanismos envolvidos: complexação (formação de um complexo por meio da associação das duas espécies), coordenação (ligação covalente de um átomo central com outros átomos), quelatação (complexos formados por um composto orgânico são unidos por pelo menos dois sítios), troca iônica (formação de complexos a partir do intercâmbio de íons), adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico). O mecanismo de adsorção do arsênio corresponde ao diagrama da Figura 3.

Figura 3. Mecanismo de adsorção de arsênio.



Fonte: LEGATZKI et al., 2003; AGUILAR, 2018.

Para Colla et al. (2014), a biossorção é eficiente para a remediação de rejeitos em comparação aos métodos convencionais, já que os microrganismos retêm os metais promovendo uma autorregeneração do ambiente validando o processo. Há uma outra vantagem na utilização de microrganismos que é a reutilização da biomassa, que serve para avaliar sua capacidade de regeneração para ciclos sucessivos de sorção/dessorção, assim os metais depositados na biomassa são lavados (dessorvidos) e o biossorvente regenerado para aplicação em um novo ciclo (DEMIRBAS, 2009; AGUILAR, 2018). Um exemplo do uso desta técnica de biorremediação foi descrito por Gupta et al. (2005; AGUILAR, 2018) que relatou a remoção de As (III), por adsorção, em areia revestida com óxido de ferro, no qual foi avaliada em função do pH, tempo, concentração inicial de arsênio e dose de adsorvente. O resultado foi eficiência máxima de remoção de 99% para a dose de adsorvente de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ com concentração inicial de As (III) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, indicando que a areia revestida com óxido de ferro foi um adsorvente adequado para reduzir a concentração de As (III) ao limite ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

Bioacumulação

A bioacumulação é um processo de captação e retenção de uma substância (contaminante) por um organismo por meio de uma fonte (água, sedimento, outro organismo), via qualquer rota (dieta, pele), mas se constitui um efeito nocivo quando induz resposta biológica adversa. Ocorre via metabólica onde dentro das células os metais podem sofrer transformações: biometilação, desmetilação, coprecipitação e processos de oxidação/redução sendo então convertidos em formas menos tóxicas (WANG & ZAO, 2009; AGUILAR, 2018). A bioacumulação é mais lenta que a biossorção, porém é muito eficiente, sendo que a utilização combinada desses dois processos permite aumentar o percentual de remoção bacteriana do metal (PANDEY & BHATT, 2015).

Para Watras et al.(1998) e Ereira (2011), o mecanismo de bioacumulação envolve dois processos: a bioconcentração (absorção do contaminante para os organismos, desde os níveis tróficos mais baixos até aos níveis superiores da cadeia trófica); e a bioampliação (a fonte de alimentação dos níveis tróficos superiores é progressivamente mais contaminada e amplifica as taxas de acumulação no topo da cadeia). Um exemplo de bioacumulação se deu no estudo de Ferreira (2012), no qual a cianobactéria *Phormidium sp.* apresentou resistência para sobreviver em meio contendo altas concentrações de arsênio. Sendo possível realizar experimentos de resistência e bioacumulação.

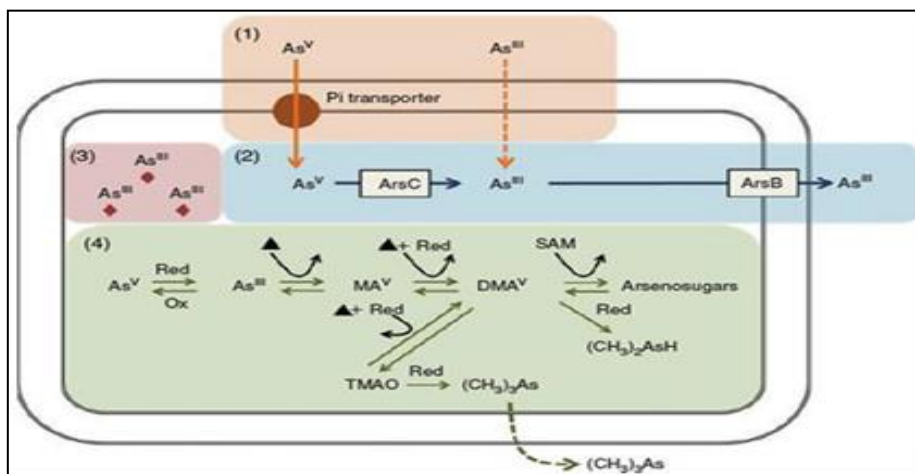
Biotransformação

A biotransformação é a alteração de moléculas contaminantes em moléculas menos tóxicas ou inofensivas, segundo a Figura 4. Com o arsênio, ocorre por dois processos: oxirredução e metilação. A oxirredução ocorre quando as bactérias são capazes de oxidar o arsenito. Já a metilação, o processo mais conhecido e extensamente utilizado por microrganismos, bactérias, fungos, animais e seres humanos, ocorre quando há biossíntese de compostos arseniais característicos de algumas bactérias (LAND; HAUSTER; JUN, 2015).

Segundo Aguilar (2018), a biotransformação pode ser encontrada em procariontos e eucariotos, no qual ocorre a conversão do As (V) a As (III) por meio de enzimas, conhecidas por arsenato redutases (ArsC). A oxirredução bacteriana de As (III) acontece quando o Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH) é oxidado a NADP. A segunda etapa é o processo de metilação acontece mediante o mecanismo a seguir: $As(V) \rightarrow As(III) \rightarrow MMA(V) \rightarrow MMA(III) \rightarrow DMA(III) \rightarrow DMA(V)$, que aumenta a capacidade de absorção de substâncias tóxicas, ou seja, a capacidade de despoluir a área afetada. Ainda, Aguilar (2018), afirma que estudos recentes demonstram que o arsênio na forma química de arsenito penetra

nas células, com pH neutro, por meio de aquagliceroporinas (proteínas de transporte de glicerol) existentes em cianobactérias e bactérias, reduzindo a toxicidade do elemento.

Figura 4. Representação esquemática de biotransformação do arsênio por bactérias.



Fonte: TSAI et al., 2009; AGUILAR, 2018.

Complexação Exopolissacarídeos (EPSs) - biossurfactantes

O processo de complexação necessita de uma estrutura ligante de carga negativa e um metal de carga positiva. As bactérias são capazes de produzir estruturas chamadas exopolissacarídeos (EPSs), polímeros de carboidratos, que possuem grupos funcionais atuando como ligantes de complexação. Logo, o EPS permite a aderência e colonização de bactérias em superfícies sólidas onde os nutrientes se acumulam (AGUILAR, 2018).

A lavagem de solo (soil washing) utilizando biossurfactantes (BS) removem o As contido no solo por meio da sua mobilização para fase líquida, que é tratada posteriormente. Os BS são moléculas sintetizadas por organismos vivos como bactérias, fungos e plantas e são empregados em diversos setores industriais. As principais vantagens do uso dos BS comparado ao dos surfactantes sintéticos são sua baixa toxicidade, biodegradabilidade e alta tolerância a amplas faixas de temperatura, pH e salinidade (SANTOS et al., 2016; COELHO, 2018).

A utilização de biossurfactantes para descontaminação de ambientes poluídos promove propriedades superficiais, baixa toxicidade e biodegradabilidade, principalmente no tratamento de solos contaminados por metais pesados e metaloides (SANTOS et al., 2016). As biossurfactantes produzidas tanto por plantas como por micro-organismos são utilizadas na remediação de solos contaminados com metais, pesticidas e hidrocarbonetos, com o intuito de melhorar a qualidade do solo (AHMAD et al., 2018). Para ambientais de remediação e biorremediação de solos contaminados com As, destacam-se os lipopeptídeos (ARAB, 2017), com rejeitos de mineração e ramnolipídios (LIAO, LI, YAN, 2017), em solo de mina abandonada e os micro-organismos produtores destes.

Resultados e discussão

Os procedimentos foram organizados na seguinte sequência: na primeira etapa da investigação, efetuou-se um levantamento de artigos encontrados nas bases de dados com o uso dos descritores anteriormente mencionados; na segunda etapa, realizou-se uma leitura e seleção criteriosa dos artigos e a formação de um banco de dados sistematizado, no qual os dados de todos os artigos incluídos foram coletados e armazenados em novo banco de dados; na terceira etapa, que corresponde à análise desses dados, compararam-se esses artigos e estabeleceram-se consensos na literatura para produção de um referencial crítico. Foi encontrado um total de 741 artigos, selecionados nas bases de dados SciELO, Google Acadêmico, PubMed, BDTD. A Tabela 1 mostra a distribuição dos artigos encontrados e selecionados em cada base de dados.

No processo de biorremediação em solos com arsênio, o microorganismo utiliza substratos orgânicos e inorgânicos do agente contaminador, dessa maneira, transforma o contaminante em outras moléculas, a fim de reduzir ou eliminar a contaminação. Assim, os microorganismos vão metabolizar os resíduos tóxicos do solo e irão gerar menos perturbações do que outros métodos não biológicos. Para que o mecanismo de biorremediação obtenha êxito, é indispensável, caracterizar a natureza do contaminante, avaliar o composto que será usado, planejando qual melhor tipo de biorremediação a ser utilizado mediante cada situação específica, como também é fundamental a análise dos parâmetros físicos (temperatura, luz, natureza da matriz), químicos (PH, umidade, composição química da matriz e do poluente) e biológicos (troca de material genético, capacidade das enzimas atuarem sobre o poluente).

Tabela 1. Quantidade total de estudos encontrados e selecionados conforme cada base de dados consultada.

Base de dados	Artigos encontrados	Totais de artigos selecionados
SciELO	1	1
Google Acadêmico	661	35
PubMed	73	10
BDTD	6	4
Total	741	50

Fonte: Dados da pesquisa.

Considerações Finais

Em todo o mundo, os níveis de As estão aumentando, principalmente devido às atividades mineiras e industriais, que muitas vezes despejam seus produtos contendo arsênio de forma irregular no meio ambiente (FERREIRA et al., 2019; FERNANDES et al., 2021). A contaminação de solos com arsênio afeta diretamente a qualidade dos produtos agrícolas, a produtividade e sustentabilidade dos ecossistemas, bem como a biodiversidade. Este elemento pode se acumular na cadeia alimentar com longo prazo e por tanto, exige a necessidade de usar

estratégias inovadoras para mitigar seus efeitos prejudiciais ou pelo menos diminuir seu potencial de risco.

A biorremediação foi vista neste artigo como uma forma sustentável de resolver esses problemas em solos contaminados com arsênio, podendo ser por meio da adsorção em superfície microbiana, bioacumulação, biotransformação e complexação exopolissacarídeos (EPSs). Este trabalho possibilitou uma ampla revisão de literatura e identificação das maiores características da contaminação de solos com arsênio, utilizando a biorremediação para remoção, degradação, armazenamento ou imobilização do contaminante. Não se pode definir a melhor técnica de biorremediação existente perante a contaminação em solos com arsênio, o que se pode afirmar é as tecnologias disponíveis muitas vezes precisam ser utilizadas em conjunto, para que se possa enfrentar a mistura dos diversos componentes tóxicos numa mesma área. A junção de técnicas no mesmo ambiente pode trazer resultados para diminuir ou atenuar o contaminante.

REFERÊNCIAS

- Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas -ATSDR. (2019). *ATSDR's Substance Priority List*. Atlanta, GA: Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA, Serviço de Saúde Pública. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>.
- Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas-ATSDR. (2016). *Toxicological Profile for Arsenic*. Atlanta, GA: Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA, Serviço de Saúde Pública. https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/Arsenic_addendum.pdf
- Aguilar, N. C. (2018). Isolamento e caracterização de bactérias resistentes a arsênio com potencial de aplicação em processos de biorremediação. [Tese (Doutorado Multicêntrico em Química) – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni]. UFVJM. <http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/handle/1/2188>
- Ahmed, M. K., Shaheen, N., Islam, M. S., Habibullah-Al-Mamun, M., Islam, S., Islam, M. M., ... & Bhattacharjee, L. (2016). A comprehensive assessment of arsenic in commonly consumed foodstuffs to evaluate the potential health risk in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 544, 125-133.
- Almeida, L., Pires, M., Zanatta, M., & Martins, M. (2019). Bioensaios toxicológicos com sementes e organismos do solo para avaliação do efeito do arsênio (As). *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP*, (27), 1-1.
- Amundson, R., Berhe, A. A., Hopmans, J. W., Olson, C., Sztein, A. E., & Sparks, D. L. (2015). Soil and human security in the 21st century. *Science*, 348(6235), 1261071.
- Andrade, D. F., & Rocha, M. S. (2016). A toxicidade do arsênio e sua natureza. *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz*. Ano, 3, 102-111.
- Arab, F., & Mulligan, C. N. (2018). An eco-friendly method for heavy metal removal from mine tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(16), 16202-16216.
- Barbosa, V. A., Bahia, M. C., da Souza, K. O., & de Oliveira, E. (2020). Meio ambiente e Saúde

- Pública: potenciais riscos à saúde humana por altas concentrações de arsênio na água em Portugal. *Research, Society and Development*, 9(12), e109129945-e109129945.
- Bisognin, R. P., López, D. A. R., Muller, M. V. G., & Rieger, A. (2018). Análise do potencial microbiano de uma biopilha na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23, 517-526.
- Coelho, R. S., & Teixeira, M. C. (2020). Biorremediação de solos contaminados com arsênio por meio de lavagem de solo usando biossurfactantes. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 25, 543-553.
- Colla, L. M., De Rossi, A., Deon, M. C., Dal'Magro, C., & Oliveira, C. (2014). Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. *Science & Engineering Journal, São Paulo*, 67-70.
- Silva, J. M. B. D., Barrio, R. J., & Moreira, J. C. (2014). Arsênico-saúde: uma relação que exige vigilância., v.2, n.1, p. 57-63.
- Demirbas, E., Kobya, M., Gebologlu, U., Ulu, F., & Oncel, S. (2011). Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5060-5070.
- Ereira, T. M. M. (2011). Bioacumulação de arsênio em *Scrobicularia plana* na Ria de Aveiro [Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Qualidade, Universidade de Aveiro, Aveiro].
- Faita, F., Cori, L., Bianchi, F., & Andreassi, M. G. (2013). Arsenic-induced genotoxicity and genetic susceptibility to arsenic-related pathologies. *International journal of environmental research and public health*, 10(4), 1527-1546.
- Fernandes, P. A. A., Assunção, T. D. O. G., Leite, M. A., & Brandt, E. M. F. (2019). Estudo teórico sobre fitorremediação de solo contaminado por arsênio. *Águas Subterrâneas*.
- Ferreira, A. R. D. S. (2012). Resistência e bioacumulação de arsênio na cianobactéria *Phormidium* sp [Dissertação de Mestrado em Biologia Ambiental, Universidade Federal do Pará, Belém do Pará].
- Ferreira, G. A., de Assis, G. H. R., Cordeiro, J., Bernardes, C. D., Lage, M. A., & Cordeiro, J. L. (2019). A presença de arsênio em atividades minerárias: uma análise cienciométrica. *Research, Society and Development*, 8(9), 01-28.
- Foley, J. A., Ramankutty, N., Brauman, K. A., Cassidy, E. S., Gerber, J. S., Johnston, M., ... & Zaks, D. P. (2011). Solutions for a cultivated planet. *Nature*, 478(7369), 337-342.
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water research*, 45(13), 4047-4055.
- Land, M., Hauser, L., Jun, S. R., Nookaew, I., Leuze, M. R., Ahn, T. H., ... & Ussery, D. W. (2015). Insights from 20 years of bacterial genome sequencing. *Functional & integrative genomics*, 15(2), 141-161.
- Legatzki, A., Grass, G., Anton, A., Rensing, C., & Nies, D. H. (2003). Interplay of the Czc system and two P-type ATPases in conferring metal resistance to *Ralstonia metallidurans*. *Journal of bacteriology*, 185(15), 4354-4361.
- Liao, X., Li, Y., & Yan, X. (2016). Removal of heavy metals and arsenic from a co-

- contaminated soil by sieving combined with washing process. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 202-210.
- Lopes, L. R. Influência de Fatores Biológicos na Mobilidade de Arsênio Presente em Solos da Cidade de Ouro Preto: estudos “*in vitro*” [Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto].
- Madhumita, R. O. Y., Roychowdhury, R., & Mukherjee, P. (2018). Remediation of fly ash dumpsites through bioenergy crop plantation and generation: a review. *Pedosphere*, 28(4), 561-580.
- McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., & Cook, N. (2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11-14), 1661-1700.
- Mecwan Neha, V., Yagnik, B. N., & Solanki Hitesh, A. (2018). Bioremediation of Arsenic contaminated soil and its impacts on Plants and Human Health. *International Journal of Research in Advent Technology*, v.6, n.5.
- Mertins, H. L.; Kochenborger, L.; Lovato, G. A., Heringer, T. A.; Arruda, A. C.; Horn, R. C. Ação do arsênio no organismo e suas consequências: uma revisão bibliográfica. (2019). XXIV Seminário Interinstitucional de ensino, pesquisa e extensão: ciência e tecnologia para a transformação social, Cruz Alta, Unicruz.
- Mueller, N. D., Gerber, J. S., Johnston, M., Ray, D. K., Ramankutty, N., & Foley, J. A. (2012). Closing yield gaps through nutrient and water management. *Nature*, 490(7419), 254-257.
- Neeratanaphan, L., Tanee, T., Tanomtong, A., & Tengjaroenkul, B. (2016). Identifying an efficient bacterial species and its genetic erosion for arsenic bioremediation of gold mining soil. *Archives of Environmental Protection*, 42(3).
- Badilla, C., Osborne, T. H., Cole, A., Watson, C., Djordjevic, S., & Santini, J. M. (2018). A new family of periplasmic-binding proteins that sense arsenic oxyanions. *Scientific reports*, 8(1), 1-12.
- Rahman, F. A., Allan, D. L., Rosen, C. J., & Sadowsky, M. J. (2004). Arsenic availability from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Journal of environmental quality*, 33(1), 173-180.
- Rezende, H. D. P. (2017). Extração seletiva de As (III) por ponto nuvem e determinação de arsênio total em sedimentos de região de mineração empregando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto por injeção em fluxo [Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia].
- Rosa, G. F. (2011). Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e seu emprego na remoção deste elemento de águas [Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa (UFV). Minas Gerais].
- Santos, M. C. B. (2016). Avaliação da contaminação por arsênio em solos, sedimentos e águas fluviais na região da mina de ouro “Morro do Ouro”, Paracatu-MG [Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro].
- Santos, D. K. F., Rufino, R. D., Luna, J. M., Santos, V. A., & Sarubbo, L. A. (2016). Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. *International journal of molecular sciences*, 17(3), 401.

- Silva, A. M. da. Arsênio: impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana. (2016). *Educação Pública*, 16 (17), Rio de Janeiro. <https://educacaopublica.cecierj.edu.br/artigos/16/17/arsnio-impacto-sobre-o-meio-ambiente-e-a-sade-humana>.
- Souza, A. C. M. Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul [Tese de doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro].
- Su, C. (2014). A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Environmental Skeptics and Critics*, 3(2), 24.
- Tilman, D., Balzer, C., Hill, J., & Befort, B. L. (2011). Global food demand and the sustainable intensification of agriculture. *Proceedings of the national academy of sciences*, 108(50), 20260-20264.
- Tsai, S. L., Singh, S., & Chen, W. (2009). Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 20(6), 659-667.
- Pandey, N., & Bhatt, R. (2015). Arsenic resistance and accumulation by two bacteria isolated from a natural arsenic contaminated site. *Journal of basic microbiology*, 55(11), 1275-1286.
- Pedrolo, A. M. Estratégias de melhoramento para o menor acúmulo de arsênio em grãos de arroz irrigado [Dissertação de Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas].
- Quarto, A., & Lavenhar, S. (2016). Industrial Aquaculture: Human Intervention in Natural Law. In *International Food Law and Policy* (pp. 895-928). Springer, Cham.
- Wang, S., & Zhao, X. (2009). On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of environmental Management*, 90(8), 2367-2376.
- Watras, C. J., Back, R. C., Halvorsen, S., Hudson, R. J. M., Morrison, K. A., & Wentz, S. P. (1998). Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Science of the Total Environment*, 219(2-3), 183-208.
- Wood, J. M. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, 183(4129), 1049-1052.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
- Xu, J., Liu, C., Hsu, P. C., Zhao, J., Wu, T., Tang, J., ... & Cui, Y. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry. *Nature communications*, 10(1), 1-8.
- Zhao, Q., & Kaluarachchi, J. J. (2002). Risk assessment at hazardous waste-contaminated sites with variability of population characteristics. *Environment international*, 28(1-2), 41-53.