



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA**

**INTERAÇÕES ENTRE ESPÉCIES DE ARSÊNIO E MATÉRIA
ORGÂNICA NATURAL**

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

**ARARAQUARA – SP
2014**

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

**Interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica
natural**

**Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutora
em Química.**

Orientador: André Henrique Rosa

Araraquara-SP

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

O48i Oliveira, LÍlian Karla de
Interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica natural / LÍlian Karla de Oliveira. –
Araraquara : [s.n], 2014
111 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: André Henrique Rosa
Coorientador: Leonardo Fernandes Fraceto

1. Química analítica. 2. Arsênio. 3. Substâncias húmicas.
4. Turfa. 5. Íons metálicos. I. Título.

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Lílian Karla de Oliveira

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Piumhi, Minas Gerais

E-mail: l.koliveira@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

2013-2013: Estágio sanduíche realizado no Helmholtz-Zentrum für Umweltforschungszentrum (UFZ), Magdeburg, Alemanha sob supervisão do professor Dr. Kurt Frieze.

2007-2009: Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil. Título: Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos da agroindústria e sua aplicação na ração de aves. Orientadora: Maria Lucia Bianchi.

2003-2007: Graduação em química, Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil. Título: Reatividade da holocelulose, celulose e lignina em reações de acetilação usando NBS como catalisador. Orientadora: Maria Lúcia Bianchi.

Cursos

- a) Fundamentos de GC/EM e Aplicações (Carga horária: 8h), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
- b) Síntese de Complexos Organometálicos (Carga horária: 30h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.
- c) Simulação computacional (Carga horária: 12h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.
- d) Madeira-Polpação e Branqueamento (Carga horária: 12h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.
- e) Tratamento de Efluentes (Carga horária: 4h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.
- f) Eletroforese Capilar-Princípios e Aplicações (Carga horária: 8h), Universidade Federal de Ouro Preto.
- g) Espectrometria de Massa-Princípios e Aplicações (Carga horária: 5h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.
- h) Técnicas Instrumentais. (Carga horária: 20h), Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.

Produção Bibliográfica

Artigos publicados em periódicos

- a) MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K. DE; GOVEIA, D.; FRACETO, LEONARDO F. ; ROSA, A. H. Enrichment of Tropical Peat with Micronutrients for Agricultural Applications: Evaluation of Adsorption and Desorption Processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 36-49, 2014.
- b) GOVEIA, D.; MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L. F. ; ROCHA, J. C.; DIAS FILHO, N. L.; ROSA, A. H. Adsorption and Release of Micronutrients by Humic Extracted from Peat Samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, p. 721-730, 2013.
- c) BRUM, S. S; OLIVEIRA, L. K.; CARVALHO, K. T. G; OLIVEIRA, L. C. A; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M. C. Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. *Polímeros*, v. 22, p. 447-452, 2012.
- d) OLIVEIRA, L. K.; CASTRO, S. F.; BERTECHINI, A. G.; LIMA, E. M. C.; ESPÓSITO, M.; BIANCHI, M. L. Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos do beneficiamento do café e sua aplicação na ração para aves. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, v. 13, p. 902-911, 2012.
- e) BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; CUNHA, B. B.; OLIVEIRA, L. K.; GOVEIA, D.; ROCHA, J. C.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Characterization of the interactions between endocrine disruptors and aquatic humic substances from tropical rivers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 1103-1110, 2011.
- f) LOBO, F. A.; AGUIRRE, C. L.; SILVA, M. S.; GRILLO, R. ; MELO, N. F. S. ; Oliveira, L. K.; MORAIS, L. C.; CAMPOS, V.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres loaded with atrazine herbicide: screening of conditions for preparation, physico-chemical characterization, and in vitro release studies. *Polymer Bulletin*, v. 67, p. 479-495, 2011.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- a) OLIVEIRA, LÍLIAN K. DE; MELO, C. A.; FRACETO, LEONARDO F.; ROSA, A. H. Complexação de substâncias húmicas aquáticas e íons arsênio na presença de alumínio. In: X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2013.
- b) OLIVEIRA, L. K.; MELO, C.A.; FRACETO, L. F. ; HERNANDEZ, M. A. A. ; ROSA, A.H. Capacity adsorption of arsenic(V) on peat: a possible remediation. In: 14 International Peat Congress: Peatlands in Balance, 2012, Stockholm.
- c) MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Adsorption and release of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II) in tropical peatlands used for agriculture. In: 14 International Peat Congress: Peatlands in Balance, 2012, Stockholm.
- d) DIAN, L.; MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L.F.; ROSA, A. H. Caracterização físico-química da turfeira de Santo Amaro das Brotas e da Serra de Itabaiana- Sergipe, Brasil. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo- Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas, 2011, Uberlândia.
- e) MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; CUNHA, B. B.; FRACETO, L.F; ROSA, A. H. Caracterização química e espectroscópica de turfeiras do estado de Sergipe, Brasil.

In: XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo- Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas, 2011, Uberlândia.

- f) NUNES, R. R.; OLIVEIRA, L. K.; AVELAR, Fabiana Ferreira; BIANCHI, M. L. Resíduos da colheita da mamona: preparação de novos materiais. In: 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2008, Lavras.
- g) BIANCHI, M. L; Brum, S. S; OLIVEIRA, L. K. ; BARBOSA, A. C. Aproveitamento do pergaminho (resíduo sólido gerado no beneficiamento do café) na produção de material hidrofóbico. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

- a) CUNHA, B. B.; SCHEIDL, K.A.; PITTA, J.A.; Dyan, L.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L.F.; ROSA, A. H. Sorption of Ni, Cd and Zn ions by tropical peat: influence of pH, time and concentration of metal species. In: XI International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 2011, Florença.
- b) MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; CUNHA, B. B.; GOVEIA, D.; RIBEIRO, A.I.; FRACETO, L.F.; ROSA, A. H. Avaliação da interação entre turfas tropicais e micronutrientes essenciais visando possíveis aplicações na agricultura. In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica natural e substâncias húmicas, dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C, 2011, Aracajú.
- c) CUNHA, B. B.; MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACÁCIO, R.; BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; FRACETO, L.F.; ROSA, A. H. Avaliação da cinética de sorção de interferentes endócrinos por turfas tropicais. In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica natural e substâncias húmicas, dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C, 2011, Aracajú.
- d) GOVEIA, D.; MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; MEDEIROS, G.A.; FRACETO, L.F.; ROCHA, J.C.; ROSA, A. H. Capacidade de adsorção de humina extraída de turfeiras tropicais com nutrientes essenciais na agricultura. In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica natural e substâncias húmicas, dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C, 2011, Aracajú.
- e) GOVEIA, D.; MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; MEDEIROS, G.A.; FRACETO, L.F.; ROCHA, J.C. ; ROSA, A. H. Capacidade de adsorção de humina extraída de turfeiras tropicais com nutrientes essenciais na agricultura. In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica natural e substâncias húmicas, dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C, 2011, Aracajú.
- f) OLIVEIRA, L. K.; MELO, C.A.; CUNHA, B. B.; GOVEIA, D.; TONELLO, P. S.; FRACETO, L.F.; HERNANDEZ, M.A.A.; ROSA, A. H. Capacidade de complexação de substâncias húmicas aquáticas por íons arsênio(V). In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica natural e substâncias húmicas, dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C, 2011.

Resumos publicados em anais de congressos

- a) MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; GOVEIA, D.; FRACACIO, R.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Liberação lenta de micronutrientes essenciais à agricultura previamente

adsorvidos em amostras de turfa. In: VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012, Londrina.

- b) FERREIRA, B. F.; BUTAFAVA, A.; WATANABE, C. H.; MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACÁCIO, R.; ROSA, A. H. Estudo do efeito das substâncias húmicas aquáticas sobre a toxicidade do metal cromo para a espécie *Ceriodaphnia dubia*. In: XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2012, Porto de Galinhas.
- c) FRACÁCIO, R.; CUNHA, B. B.; MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; GIANINNI, A. P.; FRAGOSO, E. N.; VERANI, N. F.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Estudo da influência das substâncias húmicas aquáticas (SHA) na ecotoxicologia de 17-etinilestradiol (EE2). In: VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012, Londrina.
- d) GOVEIA, D.; LOBO, F.A.; MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L. F.; ROCHA, J.C. ; ROSA, A.H. Estudos de adsorção e liberação controlada de micronutrientes essenciais na agricultura usando humina. In: VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012, Londrina.
- e) OLIVEIRA, L. K.; MELO, C.A.; GOVEIA, D.; FRACÁCIO, R.; HERNANDEZ, M.A.A.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. . Interações entre íons As(V) e substâncias húmicas aquáticas. In: VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012, Londrina.
- f) MELO, C.A.; OLIVEIRA, L. K.; GOVEIA, D.; TONELLO, P. S.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Adsorption of micronutrients by tropical peat for agricultural applications. In: IV International Congress EUROSOL, 2012, Bari.
- g) TONELLO, P. S.; CASTILHO, M. C.; OLIVEIRA, L. K.; MELO, C. A.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. . Study of adsorption of Cu, Ni, Cd, Pb and Zn by soils of the Rio Negro river basin in the Brazilian Amazon. In: IV International Congress EUROSOL, 2012, Bari.
- h) CUNHA, B. B.; MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACÁCIO, R.; BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Tropical peat samples: an alternative sorbent of endocrine disruptor compounds. In: IV International Congress EUROSOL, 2012, Bari.
- i) Brum, S. S; Carvalho, K. T. G; OLIVEIRA, L. K.; DESTRO, P; Oliveira, L. C. A.; BIANCHI, M. L.; Guerreiro, M. C. Produção de acetato de celulose a partir dos resíduos da colheita do feijão para adsorção de óleo. In: 32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.
- j) PRADO, R. G.; OLIVEIRA, L. K.; BIANCHI, M. L. Caracterização química dos resíduos da candeia - *Eremanthus erythropappus*, gerado após extração de óleo essencial. In: XXII Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Belo Horizonte.
- k) OLIVEIRA, L. K.; NUNES, R. R.; BIANCHI, M. L. Modificação química dos resíduos da colheita da mamona para produção de material hidrofóbico. In: XXII Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Belo Horizonte.
- l) OLIVEIRA, L. K.; Carvalho, K. T. G; Brum, S. S; Oliveira, L. C. A; Magriotes, Z. M. Obtenção de celulose da palha de feijão e utilização como adsorvente do corante violeta cristal. In: XXII Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Belo Horizonte.

- m) OLIVEIRA, L. K.; BIANCHI, M. L.; Brum, S. S. Reatividade da holocelulose, celulose e lignina e reações de acetilação utilizando NBS como catalisador. In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- n) OLIVEIRA, L. K.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F. Isolamento e análise de lignina de clones de Eucaliptus. In: XIX Encontro Regional da SBQ, 2005, Ouro Preto.

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutora em
Química.

Araraquara, 10 de março de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Andre Henrique Rosa (Orientador)
Campus Experimental de Sorocaba – UNESP, Sorocaba



Profª. Drª. Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Helena Redigolo Pezza
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Eny Maria Vieira
Universidade de São Paulo – USP, São Carlos



Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser
Escola de Minas – UFOP, Ouro Preto - MG

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Lindalva e amiga-irmã Marcelle pelo amor e confiança dedicados, pelo incentivo e por aceitarem minhas escolhas.

Ao meu noivo Eduardo pelo amor, pela paciência, presença e auxílios em diversos momentos.

À minha avó e aos meus tios e tias pelo amor, conselhos e apoio.

Aos meus verdadeiros amigos pelo incentivo e compreensão da ausência causada pela distância.

Ao André pela orientação, paciência, amizade e principalmente pela confiança depositada em mim para realização desse trabalho.

Aos amigos do Campus Sorocaba, em especial à Camila pela amizade, convivência, motivação e principalmente pela ajuda em diversas etapas desse trabalho.

Ao professor Kurt Frieze e aos funcionários do Helmholtz-Zentrum für Umweltforschungszentrum (UFZ), Magdeburg, Alemanha pela oportunidade em desenvolver o estágio sanduíche e pela calorosa recepção. Agradecimentos especiais ao Peter Herzsprung, Michael Herzog e Burkhard Kuehn pela paciência e auxílio nos equipamentos utilizados.

Aos amigos de Magdeburg, em especial à Elena, Florian e Maria pela convivência e apoio em variados momentos.

Aos funcionários do IQ/Unesp pela atenção e ajuda na realização deste trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro concedido.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho: muito obrigada!

RESUMO

A mobilidade e disponibilidade do arsênio (As) são fortemente controladas por processos de adsorção/precipitação a partir de óxidos metálicos. Porém, a matéria orgânica (MO) presente nos ambientes aquáticos e terrestres, em junção com esses óxidos, também pode desempenhar um papel importante no ciclo biogeoquímico do As. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a interação entre diferentes espécies de As (As(III) e As(V)) e a MO utilizando duas amostras de turfa e substâncias húmicas aquáticas (SHA) *in natura* ou enriquecidas com Fe(III) ou Al(III). Os resultados mostraram que com enriquecimento Fe(III) ou Al(III) nas amostras de turfa e SHA aumenta expressivamente as interações entre As e a MO, sendo essas interações maiores nas amostras de turfa e SHA enriquecidas com Fe(III). As interações mostraram-se altamente dependentes do pH. Os ensaios de adsorção de As mostraram que as espécies As(III) não são adsorvidas nas amostras de turfa *in natura* ou enriquecidas com Al(III). A capacidade de adsorção de As(V) nas diferentes amostras de turfa variou entre 20,3-52,7 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os dados obtidos nos experimentos de adsorção de As em turfa foram melhor ajustados para os modelos de pseudo-segunda ordem e isoterma de Freundlich. Os resultados obtidos nos experimentos de dessorção mostraram que as amostras de turfa enriquecidas com Fe(III) são efetivas na imobilização de As(V). Nos experimentos de adsorção de As(V), em que valores de potencial redox foram oscilados através da purga de N_2 ou com O_2 durante os processos, não foram observadas alterações nas concentrações de As, Fe e carbono orgânico dissolvido (COD). Os espectros de FTIR indicaram a formação de complexos binários e ternários entre as amostras de turfa e espécies As(V). Nas reações de complexação entre As e SHA, os resultados mostraram não haver interação entre a espécie As(III) e as SHA *in natura* ou enriquecidas com Al(III). Baixas concentrações de As(V) foram complexadas com as SHA *in natura*. Os valores da capacidade complexante das espécies As(III) por SHA enriquecidas com Fe(III) foram de aproximadamente 3,6 mg g^{-1} de C, enquanto os valores para As(V) variaram de 5,2 a 6,1 mg g^{-1} de C. A influência dos cátions Al(III) e Fe(III) nas

interações de As e SHA foi confirmada em baixas concentrações dos cátions e a partir dos espectros de fluorescência. Os estudos variando o Eh nas reações de complexação das espécies As por SHA mostraram alterações nos espectros de fluorescência.

Palavras-chave: arsênio, matéria orgânica natural, substâncias húmicas aquáticas, turfa, ferro, alumínio.

ABSTRACT

The mobility and availability of arsenic (As) are controlled by the adsorption/precipitation from metal oxides. Therefore the organic matter (OM) present in terrestrial and aquatic environments, in junction with these oxides can also play an important role in the As cycle. In this sense, the present study evaluated the interaction between As species and MO from peat and SHA samples *in natura* or enriched with Fe(III) or Al(III). The results showed that enrichment Fe(III) or Al(III) in peat or SHA samples significantly increases the interactions between As and MO, with these major interactions in the samples enriched with Fe(III). The interactions were highly dependent at pH levels. The adsorption experiments in peat showed that As(III) species are not adsorbed in peat samples *in natura* or enriched with Al(III). Adsorption rates of As(V) range from 20.3 to 52.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ by different samples of peat. The best fit to the results was obtained using the pseudo-second order kinetic model, and the adsorption of As(V) could be described by the Freundlich isotherm model. Desorption results showed that peat enriched with Fe(III) are effective in As(V) immobilization. In the experiments of As(V) adsorption, where redox potential values have been oscillated by purging with N_2 or O_2 during the process, no changes in concentrations of As, Fe and dissolved organic carbon (DOC) were observed. FTIR analysis revealed the formation of ternary complexes involving As(V) and peat enriched with metals. In complexation reactions between As and SHA, the results showed no interaction between As(III) species and SHA *in natura* or enriched with Al(III). Small concentrations of As(V) were complexed with the SHA *in natura*. The amounts of the As(III) complexing capacity were approximately 3.6 mg g^{-1} C, while the As(V) values ranged from 5.2 to 6.1 mg g^{-1} of C. The interference of Al(III)/Fe(III) cations in the interactions of As and SHA was confirmed in reactions with SHA enriched with lower concentrations of Al(III)/Fe(III) and the fluorescence analysis. Studies varying the Eh in complexation reactions of As(V) species by SHA showed changes in fluorescence spectra.

Keywords: arsenic, natural organic matter, aquatic humic substances, peat, iron and aluminum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Lesões de pele causadas por exposições a compostos de arsênio (Fatmi <i>et al.</i> , 2009).....	26
Figura 2- Diagrama Eh e pH para diferentes espécies de arsênio a 25 °C (Adaptado de (Sharma e Sohn, 2009)	28
Figura 3- Modelo estrutural proposto para ácidos húmicos (Schulten, 1995)	34
Figura 4- Locais das coletas das amostras turfa no estado de Sergipe	42
Figura 5- Locais das coletadas das amostras de água	43
Figura 6- Microcosmos que controlam potencial redox (Eh), pH e temperatura usados nos ensaios de controle de Eh	50
Figura 7- Sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1kDa utilizado na separação das espécies de As livres e complexadas pelas SHA (Burba <i>et al.</i> , 2001).....	52
Figura 8- Equipamento usado para controle do potencial redox (Eh), pH e temperatura	54
Figura 9- Espectros de RMN ¹³ C das amostras de turfa: TSA e TSI e das SHA: SHA-S e SHA-I.....	60
Figura 10- Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) das amostras de turfa (TSA e TSI) e SHA (SHA-S e SHA-I) obtidas em suporte de alumina e atmosfera de ar sintético na taxa de 10 °C min ⁻¹ até 1000 °C	63
Figura 11- Adsorção de arsênio em amostras de turfa <i>in natura</i> (TSA e TSI) e enriquecidas com Fe (TSA-Fe e TSI-Fe) em pH 7,0 à 25 °C, em função do tempo.....	65
Figura 12- Adsorções de As(V) nas cinzas das turfa em diferentes valores de pH - TSA: 4,5 (-□-), 7,0,(-○-) 9,0(-☆-) e TSI: 5,0 (-■-), 7,0 (-●-), 9,0 (-★-) em função do tempo à 25 °C.....	66
Figura 13- Adsorções de As(V) nas amostras de turfa TSA: TSA (-□-), TSA-Al (-☆-), TSA-Fe (-○-) e TSI: TSI (-■-), TSI-Al (-★-), TSI-Fe (-●-) em função do tempo.....	68
Figura 14- Adsorções de As(V) em turfa <i>in natura</i> (TSI) e enriquecidas com os metais Al e Fe (TSA-Fe, TSI-Al e TSI-Fe) nos pH 4,5; 7,0 e 9,0	69

Figura 15- Concentrações de ferro e alumínio liberadas durante a adsorção de As(V) nas amostras de turfa TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Fe nos diferentes valores de pH avaliados	70
Figura 16- Dados experimentais e linearizações para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem das adsorções de As(V) nas amostras de turfa	72
Figura 17- Efeito de diferentes valores de pH na liberação de íons As(V) em água retido nas amostras de turfa <i>in natura</i> (TSI) e enriquecidas com metais (TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al).....	74
Figura 18- Influência do potencial redox (Eh) nas concentrações de As(V), Fe(III) e carbono orgânico dissolvido (COD) nas turfa TSA e TSI.....	76
Figura 19- Espectros de FTIR das amostras de turfa <i>in natura</i> e enriquecidas com Al ou Fe antes e após a adsorção da espécie de As(V).....	77
Figura 20- Alterações nos espectros de FTIR das amostras de turfa <i>in natura</i> e enriquecidas com Al ou Fe antes e após a adsorção da espécie As(V): (a) TSA e (b) TSI.....	78
Figura 21- Matrizes de emissão e excitação (EEM) para as soluções de SHA-S e SHA-I.....	80
Figura 22- Tempo de equilíbrio entre íons arsênio ([As(III) ou As(V)]= 100 µg L ⁻¹) e SHA <i>in natura</i> e enriquecidas com 5 mg de Al ou Fe; pH 7,0 à 25°C e 50 mg L ⁻¹ de SHA.....	81
Figura 23- Capacidade complexantes das espécies As(III) por diferentes agentes complexantes nos valores de pH 5,0 (-●-) ; 7,0 (-★-) e 9,0(-■-), SHA à 50 mg L ⁻¹ com 5 mg de Fe(III) e T= 25°C	84
Figura 24- Capacidade complexante das espécies As(V) por diferentes agentes complexantes nos valores de pH 5,0 (-●-) ; 7,0 (-★-) e 9,0(-■-), SHA à 50 mg L ⁻¹ com 5 mg de Al(III) ou Fe(III) e T= 25°C	85
Figura 25- Curva típica para determinação da capacidade complexante de espécies As(III) por SHA-Fe em pH 9,0, SHA-Fe à 50 mg L ⁻¹ com 5 mg de Fe. T= 25°C	86
Figura 26- Curva típica para determinação da capacidade complexante de espécies As(V) por SHA-Fe e SHA-Al em pH 7,0, SHA à 50 mg L ⁻¹ com 5 mg de Fe ou Al. T= 25°C	87

Figura 27- Modelo de Scatchard para a amostra SHA-I-Fe e a espécie As(V) usado para estimar as constantes de estabilidades das reações de complexação.....	88
Figura 28- Curvas típicas para determinação da capacidade complexante de arsênio por SHA com 0,5 mg de Al ou Fe.....	90
Figura 29- Matrizes de emissão e excitação (EEM) para as soluções de SHA-S e SHA-S-As(V), SHA-S-Fe-As(V), SHA-S-Al-As(V) à pH 5,0 após 1h de reação	91
Figura 30- Mecanismo proposto para a complexação entre SHA enriquecidas com metais e espécies As(V).....	93
Figura 31- EEM para as amostras SHA-S e As(V), SHA-S-Fe e As(V), SHA-S-Al e As(V) sob o fluxo de N ₂	94
Figura 32- EEM para as amostras SHA-S e As(V), SHA-S-Fe e As(V), SHA-S-Al e As(V) sob o fluxo de O ₂	95
Figura 33- Espectros de fluorescência em modo emissão das amostras de SHA-S in natura ou enriquecidas com Al(III) ou Fe(III) sob fluxo de N ₂ ou O ₂ (a) λ_{exc} fixo em 250 nm (b) λ_{exc} fixo em 325 nm	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores dos comprimentos de onda, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) usados na determinação dos elementos por ICP-OES	46
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos das amostras de turfa (TSA e TSI)....	56
Tabela 3- Parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas nos rios Sorocabinha e Itapanhaú	57
Tabela 4- Composição elementar (%) e razões atômicas das amostras de turfa (TSA e TSI) SHA (SHA-S e SHA-I).....	59
Tabela 5- Valores de porcentagens relativas de diferentes grupos de carbono presentes nas amostras de turfa e SHA.....	61
Tabela 6- Concentração de ferro e alumínio e razões entre os metais e MO das amostras de turfa <i>in natura</i> : TSA e TSI, e enriquecidas com os metais: TSA-Fe, TSI-Fe, TSA-Al, e TSI-Al	64
Tabela 7- Valores das constantes de velocidade, coeficientes de correlação e capacidades adsorptivas calculadas para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as turfa TSI, TSA-Fe, TSI-Al e TSI-Fe.....	71
Tabela 8- Coeficientes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de As(V) nas amostras de turfa TSA e TSI	73
Tabela 9- Comparação entre os valores obtidos na adsorção e dessorção de As(V) por diferentes adsorventes	74
Tabela 10- Valores das capacidades complexantes e constantes de estabilidade das SHA enriquecidas com Fe ou Al e espécies As(III) e As(V) ..	89

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – ácido fúlvico

AH – ácido húmico

As-SHA – arsênio complexado por substâncias húmicas aquáticas

CC – capacidade complexante

C_{eq} – concentração de espécies no equilíbrio

COD – carbono orgânico dissolvido

COT – carbono orgânico total

Eh – potencial redox

EEM – matrizes de emissão e excitação

GA – grau de aromaticidade

K – constante de estabilidade

K_a – constante de dissociação

L – ligante

LC₅₀ – concentração letal mediana

LD – limite detecção

LD₅₀ – dose letal mediana

LQ – limite quantificação

M – metal

ML – complexo formado

MO - matéria orgânica

MOD – matéria orgânica dissolvida

MON – matéria orgânica natural

q_{eq} – quantidade de espécies adsorvidas no equilíbrio

RMN ¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono 13

SH – substâncias húmicas

SHA – substâncias húmicas aquáticas

SHA-Al – substâncias húmicas aquáticas enriquecidas com alumínio

SHA-Fe – substâncias húmicas aquáticas enriquecidas com ferro

SHA-I – substâncias húmicas extraída do rio Itapanhaú

SHA-I-Al – substâncias húmicas extraídas do rio Itapanhaú enriquecidas com alumínio

SHA-I-Fe - substâncias húmicas extraídas do rio Itapanhaú enriquecidas com ferro

SHA-M – metal complexado por substâncias húmicas aquáticas

SHA-S - substâncias húmicas extraídas do rio Sorocabinha

SHA-S-Al - substâncias húmicas extraídas do rio Sorocabinhas enriquecidas com alumínio

SHA-S-Fe - substâncias húmicas extraídas do rio Sorocabinha enriquecidas com ferro

t_{eq} – tempo de equilíbrio

TS- Fe – turfa enriquecida com ferro

TSA - turfeira de Santo Amaro das Brotas

TS-Al – turfa enriquecida com alumínio

TSI – turfeira da Serra de Itabaiana

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 ARSÊNIO	24
1.1.1 <i>Influência dos parâmetros ambientais na especiação do arsênio</i>	26
1.1.1.2 <i>Efeito do pH e potencial redox</i>	26
1.1.1.2 <i>Adsorções</i>	28
1.2 MATÉRIA ORGÂNICA	31
1.2.1 <i>Turfa</i>	31
1.2.2 <i>Substâncias húmicas</i>	33
1.2.3 <i>Interações entre compostos inorgânicos e matéria orgânica</i>	35
1.2.3.1 <i>Processos Adsorptivos</i>	36
1.2.3.2 <i>Reações de Complexação</i>	39
2 OBJETIVOS	41
3 EXPERIMENTAL	42
3.1 Reagentes utilizados	42
3.2 Coleta e preparo das amostras de turfa	42
3.3 Coleta das amostras de água	43
3.4 Extrações das SHA das águas dos rios Itapanhaú e Sorocabinha	44
3.5 Caracterizações das amostras de turfa e SHA	44
3.5.1 <i>Caracterização físico-química das amostras de turfa, água e das SHA</i>	44
3.5.2 <i>Análise elementar, termogravimétrica e caracterização espectroscópica das amostras de turfa e SHA</i>	45
3.6 Determinação dos elementos por emissão atômica	45
3.7 Quantificações de arsênio por absorção atômica com atomização em forno de grafite	46
3.8 Adsorções de arsênio em amostras de turfa	46
3.8.1 <i>Enriquecimento das amostras de turfas (TSA e TSI) com os metais (ferro e alumínio)</i>	46
3.8.2 <i>Ensaio de adsorção de arsênio em turfa: tempo de equilíbrio e efeito do pH</i> ..	47

3.8.3 Isotermas de adsorção	47
3.8.4 Dessorção de arsênio em água.....	48
3.8.5 Ensaios de adsorções de arsênio nas cinzas das amostras de turfa	48
3.8.6 Influência do potencial redox (Eh).....	49
3.8.7 Espectros na região do infravermelho	50
3.9 Interações com substâncias húmicas aquáticas (SHA) e arsênio.....	50
3.9.1 Determinação do carbono orgânico total das soluções de SHA.....	50
3.9.2 Espectros de fluorescência.....	51
3.9.3 SHA enriquecidas como os cátions metálicos: Fe ou Al	51
3.9.4 Determinação do tempo de equilíbrio (teq) entre as SHA e arsênio.....	51
3.9.5 Capacidade complexante de arsênio por SHA enriquecidas com 5 mg metais e influência do pH	52
3.9.6 Capacidade complexante de arsênio por SHA enriquecidas com 0,5 mg de metais (alumínio e ferro).....	53
3.9.7 Influência do potencial redox (Eh) nas reações de complexações de arsênio por SHA.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Caracterizações das amostras de turfa e SHA.....	56
4.1.1 Caracterização físico-química	56
4.1.2 Análise elementar	58
4.1.3 Ressonância magnética nuclear ¹³ C.....	59
4.1.4 Análise térmica	62
4.2 Adsorções de arsênio em turfa.....	63
4.2.1 Tempo de equilíbrio e efeito de pH	67
4.2.2 Estudos cinéticos	71
4.2.3 Isotermas de adsorção	72
4.2.4 Avaliação da dessorção.....	73
4.2.5 Ensaios em microcosmos: variação do potencial redox (Eh)	75
4.2.6 Espectros na região do infravermelho	77

4.3 Reações de complexação entre as SHA e arsênio.....	79
4.3.1 Espectros de fluorescência das soluções de SHA.....	79
4.3.2 Interações das diferentes espécies arsênio e substâncias húmicas aquáticas: tempo de equilíbrio	80
4.3.3 Influência do pH	82
4.3.4 Capacidade complexante (CC).....	85
4.3.5 Dependência dos cátions metálicos na formação dos complexos: As-SHA	89
4.3.6 Possíveis mecanismos de ligação	91
4.3.7 Influência do potencial redox (Eh) nas reações de complexação de arsênio por SHA.....	93
5 CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 ARSÊNIO

Arsênio (As), metalóide pertencente ao grupo 15 da tabela periódica (junto ao antimônio, bismuto, nitrogênio e fósforo), é um elemento largamente distribuído na natureza. Ocupa a 20ª posição em termos de abundância natural e 14ª em águas marinhas. Mais de 550 minerais contêm arsênio em sua composição, e embora sua principal fonte seja a geológica, as atividades antrópicas como mineração, queima de combustíveis fósseis e aplicação de pesticidas tem contribuído para o aumento de sua concentração nos ambientes (Mandal e Suzuki, 2002; Sharma e Sohn, 2009).

Devido à alta toxicidade e elevadas concentrações encontradas em países como México, China, Bangladesh e outros, a contaminação por arsênio vem provocando significativa preocupação (Song *et al.*, 2006; Sarkar *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013). No Brasil, as áreas contaminadas com arsênio são de origem principalmente das atividades de mineração. A área com maior nível de contaminação relatados na literatura é a do Quadrilátero Ferrífero, que por sua vez está situada no estado de Minas Gerais. Essa região foi a de maior destaque na produção do ouro no Brasil, e estima-se que, durante os três séculos de mineração do ouro, 390 mil toneladas de arsênio foram descarregados nesta região por drenagem (Borba, Figueiredo e Matschullat, 2003). As regiões do Vale do Ribeira (no sul de São Paulo e no leste do Paraná) e Amazônica também foram citadas por liberar quantidades substanciais de arsênio durante o período de mineração dos metais chumbo, zinco e manganês respectivamente (Figueiredo, Borba e Angelica, 2007).

As formas mais comuns de ocorrência do arsênio são como espécies de As(III) e As(V). Porém o elemento também possui mais dois estados de oxidação: arsênio elementar (As(0)) e a arsina (As(-III)) que é encontrada em condições extremamente redutoras. Nos ambientes, arsênio ocorre principalmente como espécies inorgânicas (iAs), mas também pode ser encontrado vinculado a compostos orgânicos, também chamados organoarsênicos, presentes em solos ou corpos aquáticos. (Wang e Mulligan, 2006; Ben Issa *et al.*, 2011).

Organoarsênicos podem ser resultantes das formas inorgânicas a partir de reações de metilação decorrentes de microorganismos em condições oxidantes. Assim como também podem ser formados, através da troca de arsênio por nitrogênio ou fósforo nas vias metabólicas de organismos marinhos vegetais ou animais que, por sua vez, tendem acumular altas concentrações de arsênio (Barra *et al.*, 2000; Mandal e Suzuki, 2002). Os organoarsênicos de origem marinha incluem a arsenobetaína, principal derivado do arsênio encontrado em organismos marinhos, arsenoaçúcares, comumente encontrado em algas marinhas e arsenocolina. Já em organismos terrestres, os compostos encontrados são os ácidos monometilarsênico (MMA^{V}), monometilmonotiolarsênico (MMMTA^{V}), dimetilarsênico (DMA^{V}), dimetilarsenioso (DMA^{III}), monometilarsenioso (MMA^{III}), dimetilmonotiolarsênico (DMMTA^{V}) e dimetilditiotiolarsenioso (DMDTA^{V}) (Zhao *et al.*, 2006; Naranmandura *et al.*, 2011).

A toxicidade do arsênio é bem explorada e conhecida na literatura (Gupta e Gupta, 1998; Shaw *et al.*, 2007; Flora *et al.*, 2011). Diferentes espécies de arsênio apresentam diferentes toxicidades. A metilação do arsênio tem sido vista como um processo de desintoxicação por um longo tempo. Geralmente, as espécies inorgânicas são mais tóxicas do que as orgânicas para organismos vivos, incluindo humanos e outros animais. A espécie $\text{As}(\text{III})$ chega a ser 100 vezes mais tóxica que a $\text{As}(\text{V})$. No entanto, os intermediários trivalentes, MMA^{III} e DMA^{V} , produzidos durante o metabolismo dos compostos inorgânicos, são mais tóxicos que os compostos inorgânicos de $\text{As}(\text{V})$ ou $\text{As}(\text{III})$ (Stybło *et al.*, 2002; Hamdi *et al.*, 2012). De acordo com relatos na literatura (Naranmandura *et al.*, 2011) a ordem de toxicidade dos compostos de arsênio é: DMA^{III} , DMMTA^{V} > As^{III} >> As^{V} > MMMTA^{V} > MMA^{V} , DMA^{V} e DMDTA^{V} .

Exposições crônicas aos compostos de arsênio podem levar ao desenvolvimento de câncer de pele e em outros órgãos internos como pulmão, bexiga urinária, rins e fígado. Já os efeitos não cancerígenos de arsênio incluem lesões de pele (hiperqueratosis, hiperpigmentação e hipopigmentação) (Figura 1), doenças cardiovasculares, doenças vasculares periféricas e diabetes tipo II (Ng, Wang e Shraim, 2003; Fatmi *et al.*, 2009;

Kitchin e Conolly, 2010; Flora *et al.*, 2011). A contaminação por arsênio também pode levar à morte. De acordo com alguns estudos, as taxas de dose letal mediana (LD_{50}) oral para arsênio inorgânico variam de 15-293 e 11-150 mg de As Kg^{-1} de massa corporal para ratos e outros animais de laboratório (Sharma e Sohn, 2009). Os valores de concentrações letais medianas (LC_{50}) para células humanas relatadas por Naranmandura, Ibata e Suzuki (2007) foram de 10,7; 5,49; 571; 2,16 e 843 $\mu mol L^{-1}$ para DMMTA^V, iAs^{III}, iAs^V, DMA^{III} e DMA^V respectivamente.

Figura 1- Lesões de pele causadas por exposições a compostos de arsênio (Fatmi *et al.*, 2009)



A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a resolução CONAMA 357/2005 estabelecem como limite máximo permissível em água a concentração de 10 $\mu g L^{-1}$ de arsênio total. Assim, a presença, transporte e reatividade de arsênio nos ambientes é um tema prioritário que limita o uso dos recursos ambientais bem como, a qualidade destes influenciando, desta forma, diretamente a vida de organismos aquáticos e terrestres.

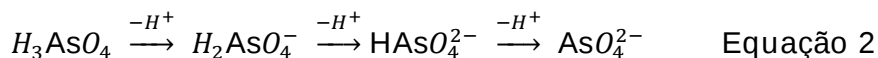
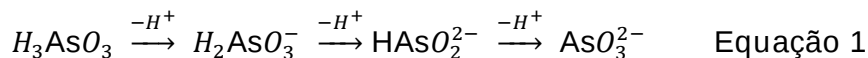
1.1.1 Influência dos parâmetros ambientais na especiação do arsênio

1.1.1.2 Efeito do pH e potencial redox

A contaminação causada pelo arsênio vem sendo classificada como questão crítica em função de sua alta toxicidade e elevados níveis encontrados nos ambientes. Uma maior compreensão do comportamento deste elemento nos ambientes torna-se de grande importância. Processos químicos, físicos e biogeoquímicos em função do pH e das condições redox controlam a biodisponibilidade e mobilidade deste elemento nos ambientes,

assim diferentes espécies de arsênio são concomitantes nos ambientes (Ben Issa *et al.*, 2011). As espécies predominantes de arsênio são as inorgânicas: iAs^V e iAs^{III} e as orgânicas: MMA^V e DMA^V . As espécies de As(V) são menos solúveis e móveis (baixa mobilidade) que as de As(III). No entanto, ambas as espécies coexistem em solução e a especiação depende da presença de microrganismos, minerais reativos, e matéria orgânica (MO) (Sharma e Kappler, 2011).

A presença das diferentes espécies de arsênio nos ambientes varia de acordo com o equilíbrio químico e as respectivas constantes de dissociação (K_a). A espécie As(III) possuem as sucessivas constantes de dissociação ácida (pK_a) de 9,2; 12,1 e 13,4, e estão presentes em formas neutras como ácidos de arsênio (H_3AsO_3) em valores de pH abaixo de 8,0. Já a espécie As(V) possui valores de pK_a de 2,3; 6,8 e 11,5, e ocorrem nos ambientes principalmente como os oxiânions: $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$. MMA^V possui valores de pK_a de 4,1 e 8,7 e está presente como espécie neutra em $pH < 4$ e como aniônicas em $pH > 8$. A forma química DMA^V com o pK_a de 6,2 existe como espécie neutra ou como cátion em meio ácido (Rahman *et al.*, 2011; Ulusoy, Akcay e Gurkan, 2011). As espécies formadas, a partir da desprotonação em diferentes condições, dos ácidos H_3AsO_3 e H_3AsO_4 podem ser observadas nas equações 1 e 2:

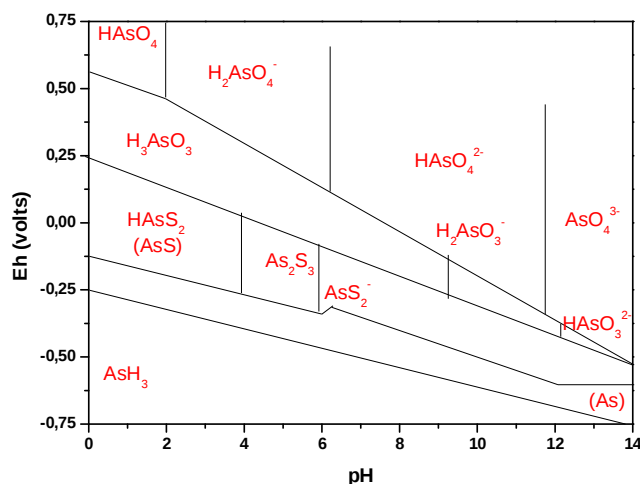


O potencial redox também é um dos fatores importantes que regulam a especiação e mobilidade das diferentes espécies de arsênio nos ambientes. As mudanças do potencial redox dos ambientes são provocadas através do transporte de elétrons de um elétron doador para um elétron receptor, sendo, portanto medidos através da diferença do potencial elétrico, em volts. Variações no pH e no potencial redox (Eh) podem ser relatadas como mudanças nas condições aeróbicas/anaeróbicas ocorrendo nos ambientes. A

mobilização do arsênio é afetada em altos valores de pH e Eh, ou seja, espécies minerais que contêm metais que tendem adsorver arsênio como por exemplo ferro e manganês, atuam dentro de condições neutras e ácidas com $Eh < +200$ mV (Molinari *et al.*, 2013).

O efeito do pH e do Eh em função da presença de diferentes espécies de arsênio pode ser visualizado na Figura 2. Em ambientes oxidantes (altos valores de Eh) o arsênio inorgânico é encontrado tanto nas formas $HAsO_4$ em valores de pH menores que 2,0 e como também nas formas $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$ na faixa de pH de 2 à 11. Já em ambientes redutores o arsênio inorgânico será provavelmente encontrado em sua forma trivalente, sendo que em valores abaixo de -0,25 volts a arsina (AsH_3) é formada.

Figura 2- Diagrama Eh e pH para diferentes espécies de arsênio a 25 °C (Adaptado de (Sharma e Sohn, 2009))



1.1.1.2 Adsorções

Processos adsorptivos de arsênio utilizando diferentes materiais vêm sendo amplamente investigados, não somente porque desempenham um papel importante na determinação e especiação de arsênio nos ambientes, mas também porque são uma importante ferramenta na remediação de áreas contaminadas por arsênio (Sharma e Sohn, 2009). Óxidos e hidróxidos metálicos de variadas composições são onipresentes nos ambientes e são conhecidos por desempenhar importantes funções na geoquímica deste elemento. Recentemente, os principais adsorventes citados são óxidos de

ferro, óxidos e hidróxidos de ferro modificados, óxidos e hidróxidos de alumínio, óxidos de manganês, argilas e hidróxidos duplos lamelares (Singh e Pant, 2006; Negrea *et al.*, 2010; Giles *et al.*, 2011; Gallegos-Garcia, Ramirez-Muniz e Song, 2012).

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, e é o principal metal citado nas interações com arsênio, devido à alta reatividade entre eles (Poitrasson *et al.*, 2008). Hidróxidos e óxidos de ferro possuem um importante papel no ciclo e transporte de muitos metais devido as suas elevadas áreas superficiais, alta capacidade de sorção e precipitação (Liang *et al.*, 2013). Ferro elementar (Fe(0)) é bastante empregado nas adsorção de arsênio, uma vez que estes oxidam nos solos formando hidróxidos de ferro pouco cristalinos que diminuem a mobilidade do arsênio devido à formação do composto $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mamindy-Pajany *et al.*, 2011). Alguns estudos mostram que a adsorção de arsênio é um processo endotérmico e espontâneo, dependendo do teor de ferro nos adsorventes e do pH (Banerjee *et al.*, 2008; Mamindy-Pajany *et al.*, 2011). A presença de ânions como os fosfatos (PO_4^{3-}), silicatos (SiO_3^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}) também afetam as adsorções das espécies de As(V) e As(III) não somente pela competição dos sítios ativos dos adsorventes, mas também pelos processos redox e co-precipitações (Wilkie e Hering, 1996; Mohapatra *et al.*, 2005; Ciardelli, Xu e Sahai, 2008; Partey *et al.*, 2009). Outros trabalhos mostram que As(V) é adsorvida em maiores proporções que As(III), especialmente em $\text{pH} < 7,0$. Em valores de pH superiores a este os valores das capacidades de adsorção de As(V) e As(III) são similares (Gallegos-Garcia, Ramirez-Muniz e Song, 2012). Porém, ambas as espécies formam complexos de esfera interna dentro de condições neutras e oxidantes (Zhang, Stanforth e Pehkonen, 2007; Mamindy-Pajany *et al.*, 2009).

Outro fator bastante relevante no uso de compostos de ferro na remediação do arsênio é a capacidade destes em oxidar as espécies de As(III). Em pH neutro, as espécies de As(III) são mais difíceis de serem adsorvidos e apresentam dessorção mais rápida, além de serem mais tóxicos que o As(V). Neste sentido, a oxidação do As(III) para As(V) antes ou durante os processos de adsorção facilita o tratamento de áreas contaminadas (Giles *et al.*, 2011).

Alguns destes processos usam a oxidação do Fe(II) catalisada por microorganismos nativos que geralmente oxidam o As(III) para As(V), retendo o arsênio por direta adsorção nos hidróxidos de ferro ou co-precipitação de fases de As-Fe (Katsoyiannis e Zouboulis, 2004). Em algumas áreas contaminadas oxidantes, As(III) é também relatado por ser oxidado rapidamente a As(V) por radicais livres produzidos na oxidação do Fe(II) (Hug e Leupin, 2003). As(III) também pode vir a ser oxidado após a sua adsorção em magnetita sob condições oxidantes e pH neutro, em que essas reações são explicadas pela presença de Fe(II) neste mineral (Ona-Nguema *et al.*, 2010). Alguns estudos utilizam os radicais livres produzidos nos processos Fenton para explorar melhor a cinética da oxidação do As(III) por Fe(0) em ambientes oxidantes (Katsoyiannis, Ruettimann e Hug, 2009).

A adsorção de arsênio também é observada partir de materiais baseados em alumínio. Estes materiais incluem alumina ativada, gibsit, hidróxidos de alumínio precipitados a partir de sais de alumínio e hidróxidos duplo lamelares (Oliveira *et al.*, 2006; Jeong *et al.*, 2007; Masue, Loeppert e Kramer, 2007; Sen e Pal, 2009). Comparações entre adsorventes baseados em ferro e alumínio usados no tratamento de arsênio são bastante usuais na literatura. Ambos possuem boas capacidades adsorptivas tanto para As(III) quanto para As(V), no entanto os estudos envolvendo ferro apresentam melhores resultados (Ladeira e Ciminelli, 2004; Jeong *et al.*, 2007). Como a adsorção com hidróxidos/óxidos de ferro, a adsorção de arsênio em adsorventes de alumínio são fortemente dependentes do pH (Goldberg e Johnston, 2001). Estudos envolvendo óxidos de alumínio amorfos relatam maiores graus de afinidade para As(V) do que para As(III) (Zhu *et al.*, 2013). A ligação das espécies de As(V) com o alumínio tem forte interação devido ao caráter iônico, pois envolve uma forte interação cátion-ânion e a ligação do As(III) envolve uma fraca ligação através de um mecanismo não dissociativo (Oliveira *et al.*, 2006). As(V) liga-se ao alumínio formando complexos de esfera interna enquanto que o As(III) forma complexos de esfera externa com os adsorventes à base em alumínio (Goldberg e Johnston, 2001).

1.2 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica natural (MON) está presente em solos, sedimentos e corpos aquáticos, e sua origem se dá através da combinação de transformações químicas e biológicas de precursores orgânicos e/ou da decomposição parcial destes precursores orgânicos que foram armazenados nos ambientes por um longo período (Herzprung *et al.*, 2012). Devido ao vasto número de diferentes precursores presentes na sua complexa formação, a MON consiste de diversos compostos orgânicos que possuem estruturas químicas definidas ou não. Os seus componentes majoritários incluem as gorduras e ceras (2-20%), carboidratos (5-25%), proteínas (5-20%) e as substâncias húmicas, que podem representar 75% da MON (Albers *et al.*, 2008).

A MON é conhecida por controlar um grande número de processos químicos e físicos nos ambientes. Como por exemplo, em solos contribuem para a retenção de calor, estimulando a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes (Trouve *et al.*, 1994). Sua alta capacidade de reter água diminui a drenagem e erosão dos solos e, além disso, são capazes de interagir com poluentes orgânicos e inorgânicos, diminuindo a toxicidade e modificando o destino destes nos sistemas naturais (Lu e Allen, 2002; Fernandes *et al.*, 2010; Botero *et al.*, 2011).

1.2.1 Turfa

Em ambientes úmidos, a decomposição anaeróbica predomina e os processos de decomposição lenta, resultantes da falta de oxigênio, contribuem para o acúmulo de grandes quantidades de matéria orgânica (MO) formando as turfas (Gondar *et al.*, 2006). Turfeiras são espessos depósitos de solos orgânicos compostos principalmente de substâncias húmicas derivadas de resíduos vegetais. Estes solos não possuem uma estrutura molecular definida, e sua composição química é dependente das plantas e do ambiente de sua formação (Kelemen *et al.*, 2006). Estima-se que existam aproximadamente 420 milhões de hectares de turfeiras no mundo, e apesar dos depósitos de turfa não estarem limitados às condições climáticas, mais de 80% das áreas de turfeiras estão localizadas nas zonas de clima

temperadas e frias (hemisfério norte). A porcentagem restante se divide entre áreas tropicais e subtropicais, onde grande parte está situada dentro de florestas. No Brasil, acredita-se que as áreas de turfeiras correspondem a 1,5 milhões de hectares, sendo esta a maior reserva Sul-Americana. Os depósitos são relatados na região central da Amazônia, no Pantanal (perto da fronteira com a Bolívia), no interior de Minas Gerais (Serra do Espinhaço-Diamantina) e em estados costeiros como Sergipe, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia (Romão *et al.*, 2007; Rocha Campos, Silva e Vidal-Torrado, 2012; IPS, 2013)

Turfeiras são consideradas dissipadores de carbono, sequestrando grandes quantidades de carbono orgânico via CO₂ atmosférico em seus depósitos, apesar de liberarem pequenas concentrações de metano e CO₂. Porém, o sequestro do CO₂ pode ser ameaçado por drenagens, mudanças de uso dos solos levando à oxidação da MO e aumentando a emissão desses gases na atmosfera. A variação no conteúdo de água é considerada um fator trivial na formação das turfeiras, superando as outras variações ambientais, como temperatura e plantas locais. O acúmulo de turfa nos ambientes úmidos é altamente dependente do lençol freático local, pois este controla a produção/decomposição de carbono orgânico na turfa, já que a saturação de água cria um ambiente anaeróbico, retardando a velocidade de decomposição dos resíduos orgânicos, aumentando dessa forma, a estabilidade da turfa, enquanto que a diminuição na quantidade de água pode parar ou mesmo reverter o processo de decomposição da matéria orgânica, resultando na conversão destas turfeiras em fontes de carbono volátil (Jaenicke *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2013).

Devido à composição heterogênea, as turfeiras desempenham um papel importante na biosfera. Estes solos orgânicos estão envolvidos nos ciclos biogeoquímicos, além de ser o habitat de muitas espécies raras de plantas e animais, e também registros autênticos da evolução ambiental e paleoambiental, uma vez que as turfeiras demoram milhões de anos para serem formadas. A sua natureza anfipática permite interagir com uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos via ligações químicas ou

interações físicas não específicas aumentando a ciclagem e a disponibilidade de compostos químicos em turfa (Li *et al.*, 2003).

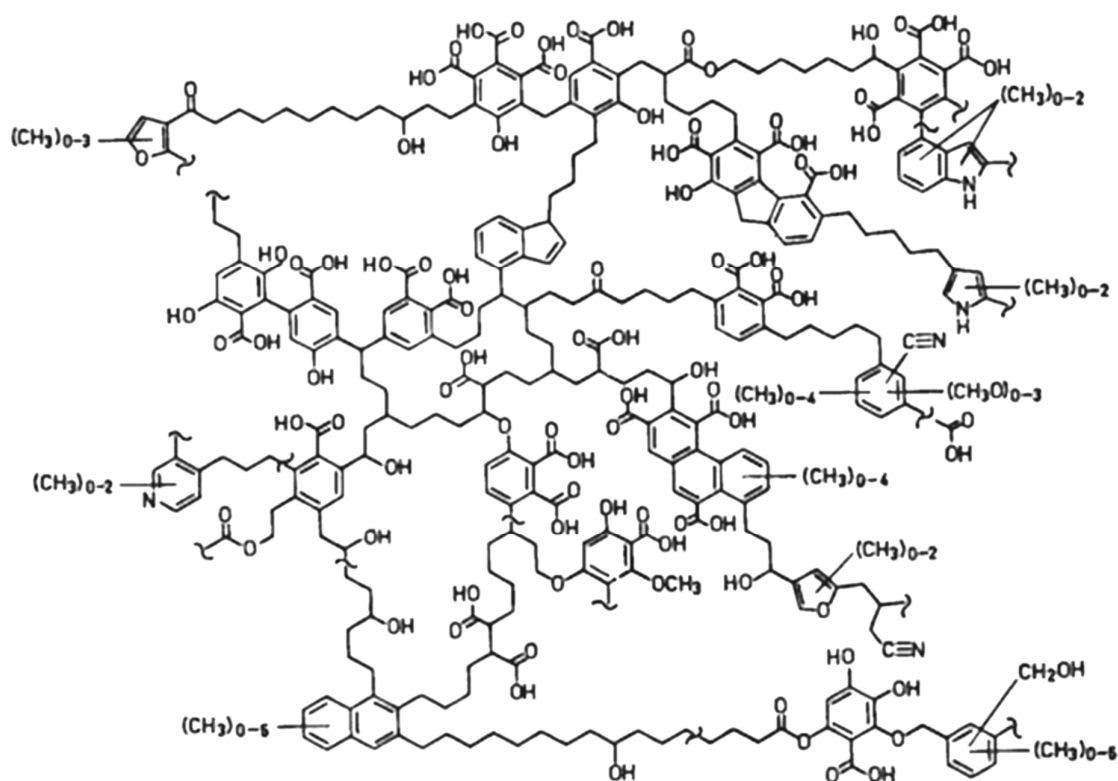
1.2.2 Substâncias húmicas

Dentre os componentes da MON, encontram-se as substâncias húmicas (SH). Estas substâncias representam a principal fração da MON chegando a representar até 75%. As SH possuem constituição química heterogênea e são caracterizadas por sua coloração escura, elevada massa molecular e por serem moléculas refratárias (Stevenson, 1994). Estas substâncias são divididas em três diferentes frações: humina, ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). Sendo essa divisão feita de acordo com a solubilidade em água: a humina é a fração insolúvel, os AH representam as frações insolúveis em água dentro de condições ácidas ($\text{pH} < 2$), enquanto os AF correspondem as frações solúveis em água independente do pH (Tan, 2003).

As propriedades das SH nos ambientes são dependentes de sua composição química e características estruturais, que por sua vez são controladas pelos processos de humificação da MO. Assim, estes compostos compreendem uma mistura complexa formada em função do seu ambiente de origem dependendo de fatores como solo, vegetação e condições climáticas (Baldock *et al.*, 1992; Pisani *et al.*, 2013). A estrutura das SH vem sendo discutida a partir de teorias, que incluem a conformação molecular, molecularidade e as características supramoleculares. Os mecanismos se baseiam na condensação polimérica de polifenóis e quinonas são os mais aceitos como via de formação para as SH (Stevenson, 1994). No entanto, alguns trabalhos vêm mostrando que estas substâncias podem ser resultado da associação supramolecular de diversas moléculas orgânicas formando aglomerados vinculados por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (Hayes e Clapp, 2001; Piccolo, 2001). As características estruturais das SH refletem suas fontes de carbono orgânico, sendo, portanto relacionadas aos graus de humificação/decomposição e ao ambiente de deposição (Golding, Smernik e Birch, 2004). Para melhor compreender as propriedades e explicar a composição das SH, Schulten (1995) propôs um modelo estrutural para a fração que representa os ácidos húmicos (Figura 3).

Apesar da heterogeneidade, as SH são substâncias com características físicas e químicas semelhantes que apresentam um alto teor de grupamentos oxigenados tais como fenólicos (aromáticos-OH), carboxílicos (-COOH), hidroxílicos (-OH) e quinonas (aromáticos=O) (Rosa *et al.*, 2005). A presença destes grupamentos permite as SH interagirem com contaminantes orgânicos e inorgânicos afetando, desta forma, significativamente o comportamento destes contaminantes em ambientes naturais, como por exemplo, a especiação química de metais e toxicidade e a solubilização e adsorção de contaminantes hidrofóbicos (Romão *et al.*, 2007). Além de atuarem na remediação ambiental, as SH possuem características físico-químicas que causam benefícios aos solos como, por exemplo: a retenção de água, combinação de argilo-minerais, troca de cátions e ação tampão (Rocha e Rosa, 2003).

Figura 3- Modelo estrutural proposto para ácidos húmicos (Schulten, 1995)



A matéria orgânica dissolvida (MOD), presente nos sistemas aquáticos, é uma heterogênea mistura composta por carboidratos, proteínas, ligninas, ácidos orgânicos e as substâncias húmicas aquáticas (SHA). As SHA constituem cerca de 30-80% do carbono orgânico dissolvido (COD) nos corpos aquáticos, e podem ser derivadas de solos (origem alóctones) ou de plantas terrestres e/ou aquáticas (origem autóctones) (Imai *et al.*, 2001). A composição destas substâncias é dependente de suas origens e também do método usado na extração destas. No entanto, 90% das SHA são constituídas por ácidos fúlvicos e os restantes 10% correspondem aos ácidos húmicos. Comparados com os ácidos húmicos, os ácidos fúlvicos possuem menor massa molecular, maiores conteúdos de grupamentos carboxílicos e maior número de sítios ligantes (Rocha e Rosa, 2003).

Sabe-se que as SHA estão envolvidas nos processos físicos, biológicos e químicos nos ambientes aquáticos. Sua presença pode causar problemas, uma vez que, as SHA afetam a cor, o sabor e o odor de águas naturais. Podem produzir substâncias indesejáveis tais como subprodutos da desinfecção durante os processos de tratamentos da água potável (Nguyen, Hur e Shin, 2010). Porém, devido às constituições químicas, as SHA são complexantes naturais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, afetando o transporte, biodisponibilidade e toxicidade destes compostos nos ambientes aquáticos (Botero *et al.*, 2011; Melo *et al.*, 2012).

1.2.3 Interações entre compostos inorgânicos e matéria orgânica

O gradativo crescimento populacional resultou em severas quantidades de poluentes aportados nos ambientes aquáticos e terrestres, entre eles os compostos inorgânicos. Poluentes inorgânicos, como metais e metalóides, são derivados de fontes antrópicas (atividades industriais, efluentes, etc) ou naturais (minérios, rochas sedimentares). Estes compostos, não degradáveis, vêm causando sérios problemas nos ecossistemas e a saúde humana devido à longa persistência, toxicidade e bioacumulação (Yu *et al.*, 2012).

A mobilidade de metais e metalóides nos ambientes é determinada por uma série de fatores, como as concentrações dos mesmos, processos de

adsorção/dessorção, salinidade, condições redox, pH e a presença de MO. Devido as suas características estruturais, a MO é conhecida por afetar a especiação e mobilidade de inorgânicos através de processos adsortivos e/ou devido à formação de complexos. Os processos adsortivos incluem as interações entre espécies metálicas e solos, turfa e sedimentos (Dousova *et al.*, 2012). Alguns trabalhos relatam que a eficiência da adsorção destas espécies metálicas está associada às quantidades de MO presente, e que os íons metálicos interagem preferencialmente junto aos grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na MO (Qin *et al.*, 2006; Batista *et al.*, 2009).

Diversos são os estudos de complexação entre cátions metálicos e a SH relatados na literatura (Plavsic *et al.*, 2008; Tang e Johannesson, 2010). A complexação destes íons envolve grupos de moléculas orgânicas dissolvidas (ácidos fúlvicos e húmicos), tornando estes menos biodisponíveis e, portanto menos tóxicos nos ambientes aquáticos (Hays, Ryan e Pennell, 2004). A capacidade de complexação das SH está diretamente relacionada com seu conteúdo de grupos funcionais (por exemplo, -COOH, -OH). Uma vez que estes grupos apresentam comportamentos ácido-base, a complexação de metais pelas SH é dependente do pH do sistema (Christensen e Christensen, 2000).

Embora existam poucos trabalhos na literatura, as SH que estão amplamente distribuídas em águas e solos podem interferir na especiação e mobilidade do arsênio. Alguns estudos mostram que a remoção de As(V) é significativamente afetada na presença de ácidos húmicos (Mak e Lo, 2011). Outros trabalhos sugerem que cátions metálicos, em especial o ferro, desempenham um papel importante na interação As-SH (Ritter *et al.*, 2006; Sharma, Ofner e Kappler, 2010). Os estudos envolvendo a interação entre arsênio e MO ainda são escassos. Desta forma, avaliações sobre seu comportamento em ambientes ricos em MO são interessantes ainda do ponto de vista ecotoxicológico e de saúde ambiental.

1.2.3.1 Processos Adsorptivos

O termo adsorção refere-se aos processos onde íons e moléculas são atraídos para a superfície de um material sólido. As espécies adsorvidas são

chamadas de adsorvato, e o material que adsorve de adsorvente. As interações entre adsorvente e adsorvato podem ocorrer de duas maneiras: através da adsorção física (fisiossorção), que é resultante da atração de forças intermoleculares fracas (van der Waals) entre o adsorvente e o adsorvato, ou química (quimiossorção), resultantes de ligações químicas das espécies adsorvidas na superfície do material adsorvente.

Processos adsorptivos usados na remediação de áreas contaminadas com compostos orgânicos ou inorgânicos tem sido alvo de muitos estudos (Wang *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2013). Avaliar os mecanismos que regulam estes processos é de grande importância para uma melhor compreensão da interação adsorvente/ adsorvato. Numerosos modelos cinéticos vêm sendo usados para entender as taxas de adsorção, sendo os mais utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, que descreve a velocidade de adsorção dependente do número de sítios ativos, e pseudo-segunda ordem, que envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. As equações 3 e 4 expressam o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente (Ho e McKay, 2000; Ho, 2006).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_{eq}} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_{eq}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, t (minutos) é o tempo necessário para adsorção, e q_{eq} e q_t ($\mu\text{g g}^{-1}$) são as quantidades de espécies adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

O conhecimento do limite de saturação do adsorvente a cada substância a ser adsorvida é um dos principais critérios na avaliação dos mecanismos dos processos adsorptivos. Estes valores de saturação são determinados através das isotermas de adsorção, sendo as isotermas obtidas

através da representação gráfica da concentração total da espécie adsorvida (q_{eq}) da espécie em estudo versus a concentração na solução (C_{eq}). Os modelos de isotermas mais exploradas para elucidar os mecanismos de adsorção são os de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir prevê uma adsorção em monocamada em que os sítios de adsorção são equivalentes. A capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, não havendo, portanto interações entre as moléculas adsorvidas (Equação 5) (Ho e Mckay, 2000). A forma linearizada do modelo de isoterma de Langmuir é expresso na equação 6.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Equação 6}$$

Em que q_{eq} ($\mu\text{g g}^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio que reflete quantitativamente a afinidade entre o adsorvente e adsorvato; C_{eq} ($\mu\text{g L}^{-1}$) é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio, q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção e K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção (Liu e Wang, 2009).

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação exponencial e assim pressupõe que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração da solução do adsorbato. Neste modelo, os sítios de ligação não são equivalentes (Equação 7) (Liu e Wang, 2009). A forma linearizada da isoterma de Freundlich é descrita na equação 8.

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$

$$\log q_{eq} = \log k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad \text{Equação 8}$$

Em que K_F (L g^{-1}) e n são as constantes de Freundlich relacionadas com capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente (Liu & Wang, 2009).

1.2.3.2 Reações de Complexação

A capacidade das SHA em reter poluentes orgânicos e inorgânicos nos ambientes aquáticos é chamada complexação ou capacidade complexante (CC). Os complexos formados entre as SHA e estes compostos possuem estabilidades diferentes e são dependentes de vários fatores, como por exemplo, pH, força iônica e condições redox (Nifant'eva *et al.*, 1999). Desta forma, o estudo destas reações é de grande importância, uma vez que auxiliam na determinação da capacidade máxima de ligantes complexados às SHA. A formação dos complexos entre metais e SHA tem sido avaliada por diversos métodos tais como voltametria, fluorescência e ultrafiltração (Romao *et al.*, 2003; Melo *et al.*, 2012). A ultrafiltração é um método simples e de baixo custo que permite a separação das SH utilizando membranas de diferentes tamanhos moleculares. Na avaliação da formação dos complexos metais-SHA, são utilizadas unidades de ultrafiltração com fluxo tangencial equipadas com membranas de 1 kDA, o qual baseia-se na separação das espécies 'livres' e da matéria orgânica (complexos formados (metais-SHA) e SHA). Como as SHA e os complexos formados com tamanhos moleculares superiores a porosidade da membrana, estas são retidas enquanto as espécies livres são filtradas (Burba, Van Den Bergh e Klockow, 2001). A complexação entre os sítios ligantes das SHA e os íons metálicos pode ser representada de acordo com Equação 9. Baseando-se nesta expressão é possível estimar a constante de estabilidade do complexo metal-SHA (K) (Equação 10).



$$K = \frac{[ML]}{[L][M]} \quad \text{Equação 10}$$

Em que M, L e ML são a concentração dos metais livres em solução, os sítios de ligação das SHA disponíveis e complexos formados respectivamente.

A estabilidade dos complexos metal-SHA é provavelmente uma função complexa de fatores termodinâmicos e cinéticos somados aos processos de transformação em um ambiente aquático (Burba, Van Den Bergh e Klockow, 2001). Diversos modelos matemáticos são usados para estimar as constantes de estabilidades dos complexos metal-SHA, sendo o mais

utilizando o modelo proposto por Scatchard. Este modelo se baseia na formação dos complexos entre as SHA e os íons metálicos ocorre na proporção de 1:1, no entanto pode fornecer informações sobre dois diferentes sítios de coordenação (Romao *et al.*, 2003). Neste método, os valores das constantes de estabilidade (K) e a concentração metais ligados às SHA (M-SH) são obtidos através da linearização da construção do gráfico: $[ML]/[M]$ versus $[M]$, onde os valores de K são determinados pelos coeficientes angulares de cada reta obtida, e (M-SH) através das razões entre os coeficientes lineares pelos valores de K . Conhecendo os valores de M-SH, a CC é então determinada conforme equação 11.

$$CC = \frac{M-SH}{[COT]} \quad \text{Equação 11}$$

Em que $[COT]$ é a concentração de carbono orgânico total expressa em g L^{-1} .

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a interação de diferentes espécies de arsênio com amostras de turfa e de SHA *in natura* e enriquecidas com os metais alumínio e ferro.

Os objetivos específicos desse estudo foram:

- (1) comparar estruturalmente duas amostras de turfa coletadas no nordeste do Brasil;
- (2) testar a capacidade das turfa em reter as espécies de As(V) e As(III);
- (3) avaliar a influência dos metais: alumínio e ferro nas capacidades adsorptivas de arsênio nas amostras de turfa;
- (4) avaliar a influência do pH e Eh nas adsorções de arsênio nas turfa;
- (5) comparar as características estruturais de SHA de dois mananciais ricos em MO;
- (6) determinar a capacidade de complexação de espécies de As(V) e As(III) por substâncias húmicas aquáticas;
- (7) avaliar a influência do alumínio e ferro nas reações de complexação das diferentes espécies de arsênio;
- (8) observar a influência do pH e Eh nas reações de complexação das diferentes espécies de arsênio.

3 EXPERIMENTAL

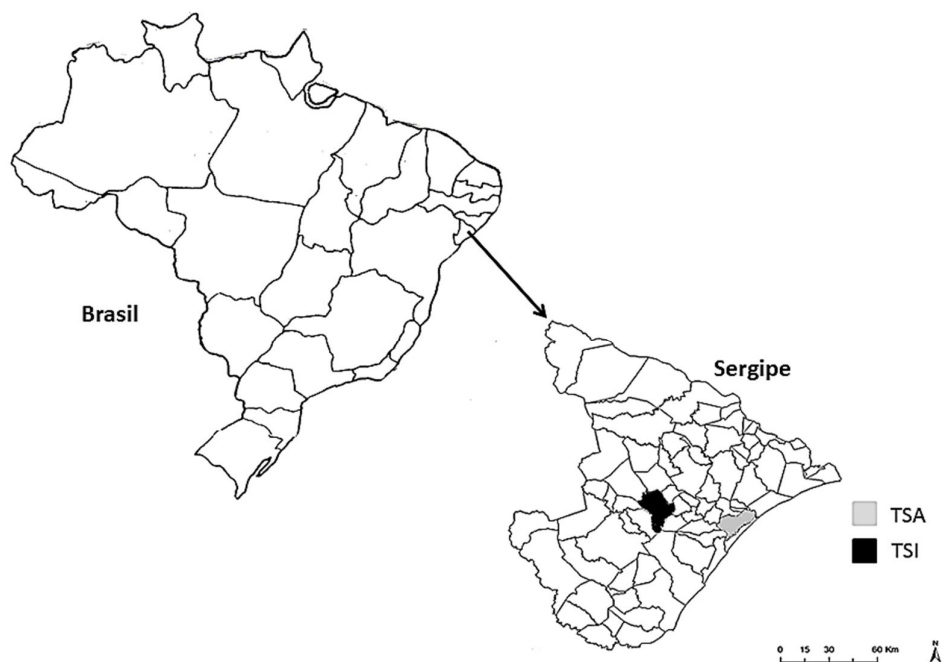
3.1 Reagentes utilizados

- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Impex, 99%) $M = 241,4 \text{ g mol}^{-1}$;
- As_2O_3 , (Fluka, 99%) $M = 197,8 \text{ g mol}^{-1}$;
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Vetec, 99%) $M = 270,3 \text{ g mol}^{-1}$;
- H_2O_2 , (Vetec, 30%) $M = 34,0 \text{ g mol}^{-1}$.
- HCl , (Merck, 37%) $M = 36,5 \text{ g mol}^{-1}$;
- HNO_3 , (Vetec, 65%) $M = 63,0 \text{ g mol}^{-1}$;
- metanol, (Vetec, 99%) $M = 32,0 \text{ g mol}^{-1}$;
- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (Vetec, 98%) $M = 312,0 \text{ g mol}^{-1}$;
- NaOH , (Vetec, 97%) $M = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$.

3.2 Coleta e preparo das amostras de turfa

As amostras de turfa foram coletadas em duas regiões diferentes do estado Sergipe, Brasil: em Santo Amaro das Brotas (TSA- $36^\circ 58' 52'' \text{W}$; $10^\circ 49' 3'' \text{S}$) e na Serra de Itabaiana (TSI - $37^\circ 20' 25'' \text{W}$; $10^\circ 45' 29'' \text{S}$) (Figura 4).

Figura 4- Locais das coletas das amostras turfa no estado de Sergipe



As coletas foram feitas em Fevereiro de 2011, a uma profundidade de 0 a 20 cm da superfície utilizando o procedimento de amostragem composta ($n=5$). Em seguida, as amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, secas ao ar, trituradas e homogeneizadas em gral de porcelana e peneiradas a 2mm.

3.3 Coleta das amostras de água

As amostras de água foram coletadas nos rios Itapanhaú e Sorocabinha em Abril de 2011. O rio Itapanhaú localiza-se no Parque Estadual da Serra do Mar (Baixada Santista), município de Bertioga, SP (latitude $23^{\circ}50'23''S$ e longitude $46^{\circ}08'21''W$). O rio Sorocabinha localiza-se próximo à Estação Ecológica da Juréia (Ribeira do Iguape-litoral Sul), município de Iguape, SP (latitude $24^{\circ}41'59''S$ e longitude $47^{\circ}33'05''W$) (Figura 5).

Figura 5- Locais das coletadas das amostras de água



Foram coletadas cerca de 100 L de água em cada rio, as quais foram armazenadas em galões de polietileno previamente ambientalizados com as amostras. Os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido foram monitorados in situ utilizando medidores portáteis previamente calibrados: pHmetro WTW pH 315i, condutímetro

WTW LF 330 com célula de condutividade TetraCon® 325 e oxímetro WTW Oxi 315i com sensor CelloX 325.

3.4 Extrações das SHA das águas dos rios Itapanhaú e Sorocabinha

Para a extração das SHA foi utilizada a resina macroporosa Amberlite XAD 7 tratada previamente com NaOH, HCl e metanol para a retirada de possíveis impurezas retidas, com posterior lavagem exaustiva com água deionizada. As amostras de água foram filtradas e acidificadas à pH 2,0 utilizando uma solução de HCl ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$). A resina foi empacotada em uma coluna de vidro, e em seguida, por gravidade, o volume de água coletada nos rios (Itapanhaú ou Sorocabinha) foi percolado em um fluxo de aproximadamente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ (Thurman e Malcolm, 1981). Após saturação da resina observada através da coloração escura da mesma, as SHA adsorvidas foram eluídas utilizando uma solução de NaOH na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH da solução foi ajustado para o pH inicial da amostra de água, e posteriormente a solução foi concentrada em rotoevaporador e seca em estufa ventilada à 40°C .

3.5 Caracterizações das amostras de turfa e SHA

3.5.1 Caracterização físico-química das amostras de turfa, água e das SHA

O teor de matéria orgânica das amostras de turfa (TSA e TSI) foi determinado por gravimetria a partir da calcinação de 2,0 g de turfa em mufla a 750°C por 4 horas. A determinação do pH foi feita segundo Rosa *et al.* (2000) utilizando o pHmetro MS-TECNOPON-PA210. Para determinar a concentração dos metais, as amostras de turfa foram previamente calcinadas à 400°C em mufla, e em seguida decompostas utilizando HNO_3 concentrado e H_2O_2 concentrado durante 4 horas a 150°C em chapa aquecedora. Após resfriamento, as amostras foram avolumadas e transferidas para tubos Falcon para posteriormente determinação por emissão atômica.

As amostras de água dos rios Itapanhaú e Sorocabinha foram decompostas com HNO_3 concentrado por 2 horas a 150°C em chapa

aquecedora. Após a decomposição, a concentração dos elementos alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel e zinco foi determinada por emissão atômica.

3.5.2 Análise elementar, termogravimétrica e caracterização espectroscópica das amostras de turfa e SHA

As amostras de turfa (TSA e TSI) e as SHA extraídas das águas dos rios Itapanhaú (SHA-I) e Sorocabinha (SHA-S) foram caracterizadas por análise elementar, termogravimetria e RMN ^{13}C .

Para análise elementar foi utilizado um analisador elementar Thermo Finnigan Flash EA 1112, sendo o conteúdo de oxigênio determinado pela diferença dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

As amostras foram analisados por RMN de ^{13}C com polarização cruzada (CP) e rotação de ângulo mágico (MAS) usando um espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz, com rotação de 5 kHz, um tempo de contato de 2 ms, momento de relaxamento de 5 s e número de varredura 11000.

As análises termogravimétricas foram feitas em um Termoanalisador TA Instruments, SDT 2960, a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C em atmosfera de ar sintético e suporte de alumina.

3.6 Determinação dos elementos por emissão atômica

A concentração dos metais foi determinada por emissão atômica com plasma indutivamente acoplado em um ICP-OES (Agilent-720) equipado com um nebulizador “seaspray”. As condições instrumentais utilizadas na quantificação dos elementos foram potência de radiofrequência de 1,10 kW, fluxo de argônio do plasma de $15,0 \text{ L min}^{-1}$ e pressão do nebulizador de 200 kPa. A Tabela 1 mostra os valores de limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e os comprimentos de onda usados na análise de cada elemento. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados e a partir do desvio padrão de 10 replicas do branco da curva de calibração.

Tabela 1- Valores dos comprimentos de onda, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) usados na determinação dos elementos por ICP-OES

	Comprimento de onda (λ)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	214,39	1,0	3,4
Cr	267,716	0,7	2,2
K	766,491	3,3	10,9
Mg	279,553	0,13	0,5
Mo	202,032	1,2	4,1
Al	167,019	1,0	3,3
Cu	324,754	3,2	10,7
Co	238,892	2,4	8,1
Fe	238,204	2,3	7,8
Mn	257,610	3,0	10,1
Ni	231,604	1,4	4,5
Zn	206,200	2,5	8,2

3.7 Quantificações de arsênio por absorção atômica com atomização em forno de grafite

A quantificação de arsênio foi feita conforme sugerido pelo fabricante do equipamento Varian AA240Z, utilizando uma lâmpada de arsênio, comprimento de onda à 193,7 nm e corrente de 10 mA. As temperaturas de pirólise e atomização foram de 1000 e 2600 °C respectivamente. Foi utilizado paládio (Pd) como modificador químico na concentração de 500 mg L⁻¹. Os valores dos limites de detecção (LD) e de quantificação foram de 0,33 e 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

3.8 Adsorções de arsênio em amostras de turfa

3.8.1 Enriquecimento das amostras de turfas (TSA e TSI) com os metais (ferro e alumínio)

Para enriquecer as amostras de turfa com os metais: ferro ou alumínio, 15 g de turfa foram transferidos para um béquer juntamente com uma solução de cátions metálicos (Fe(III) ou Al(III)) na proporção de 10 mg de metal g⁻¹ de turfa. O béquer foi colocado sob agitação constante (em um shaker) durante 24h. Após esse intervalo de tempo, o sobrenadante foi

descartado e a turfa enriquecida com metais (TS-Fe ou TS-Al) seca em estufa com circulação de ar forçada à 35°C. Para determinar a concentração de ferro ou alumínio presente nas amostras de turfa enriquecidas foram retiradas alíquotas antes e após o enriquecimento. A concentração dos metais foi determinada por emissão atômica.

3.8.2 Ensaios de adsorção de arsênio em turfa: tempo de equilíbrio e efeito do pH

Os experimentos de adsorção foram feitos em batelada utilizando 1,0 g de turfa *in natura* ou enriquecidas com os metais: Fe(III) ou Al(III). As amostras de turfa foram transferidas para um Erlenmeyer, juntamente com 100 mL de água deionizada e arsênio (As(V) ou As(III)) na concentração de 2,0 mg L⁻¹. O pH foi ajustado para três diferentes valores: 4,5; 7,0 e 9,0 com soluções diluídas de HCl e/ou NaOH. Alíquotas foram removidas em tempos pré-determinados (0, 10, 20, 40, 90, 120, 240, 420, 1440, 2880, 4320, 5760, 7200, 8640 e 11520 minutos) e armazenadas em tubos Falcon. Ao final dos ensaios (11520 minutos) a concentração de arsênio foi determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite, e a concentração de ferro e alumínio foi determinada por emissão atômica. Os ensaios foram feitos em triplicata. Para avaliar a cinética de adsorção de arsênio em turfa, os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados conforme as equações 3 e 4 respectivamente.

3.8.3 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção variou-se a concentração de As(V) de 500, 1000, 1500, 2000 e 2500 µg L⁻¹. 1,0 g de amostra de turfa: *in natura* ou enriquecidas com os metais (Al ou Fe) foram adicionadas a um Erlenmeyer juntamente com 100 mL de água deionizada e As(V) nas concentrações mencionadas acima. O pH foi ajustado para 7,0 (na construção de isotermas das amostras de turfa enriquecidas com metais) ou 4,5 (na construção de isotermas para as amostras *in natura*) com soluções diluídas de HCl e/ou NaOH. Os experimentos foram feitos em triplicata e

após o tempo de equilíbrio alíquotas de 2,0 mL foram coletadas para posterior análise. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich (Equações 6 e 8) para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção de As(V) nas diferentes amostras de turfa.

3.8.4 Dessorção de arsênio em água

Os ensaios de isotermas que apresentaram as melhores capacidades de adsorção foram usados para avaliar a liberação de arsênio retido nas amostras de turfa. Desta forma, ao final de cada experimento, o sobrenadante foi descartado e a turfa contaminada com arsênio foi seca em temperatura ambiente. Após a secagem, 0,5 g de turfa contaminada com As(V) foram transferidos para um erlenmeyer contendo 100 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para dois diferentes valores: 2,5 e 7,0. Alíquotas foram removidas em tempos pré-determinados (30 minutos; 1, 2, 6, 7, 8, 10 e 15 dias) e a concentração de arsênio foi determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite. Os ensaios foram feitos em triplicata.

3.8.5 Ensaios de adsorções de arsênio nas cinzas das amostras de turfa

A fim de verificar a influência da MO nas adsorções de arsênio, foram feitos experimentos de adsorções com as cinzas das amostras de turfa TSA e TSI. Para calcinação, 5 g das amostras de turfa foram colocadas em cadinhos e levados em forno mufla a 750 °C durante 4 horas. Nos experimentos de adsorção, 1 g de cinzas das amostras de turfa foram transferidos para um Erlenmeyer juntamente com 100 mL de água deionizada e As(V) na concentração de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os experimentos foram feitos em três diferentes valores de pH: 4,5; 7,0 e 9,0. Alíquotas de 2 mL foram removidas em tempos pré-determinados (0, 10, 20, 40, 90, 120, 240, 420, 1440, 2880, 4320, 5760, 7200, 8640 e 11520 minutos) e armazenadas em tubos Falcon. Os experimentos foram feitos em triplicata. Ao final do experimento, a concentração de arsênio foi determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite.

3.8.6 Influência do potencial redox (Eh)

Os estudos para avaliar a influência do Eh na adsorção de As(V), foram feitos no Helmholtz-Zentrum für Umweltforschungszentrum (UFZ), Magdeburg, Alemanha, durante um estágio sanduíche com duração de seis meses sob supervisão do Professor Dr. Kurt Frieze.

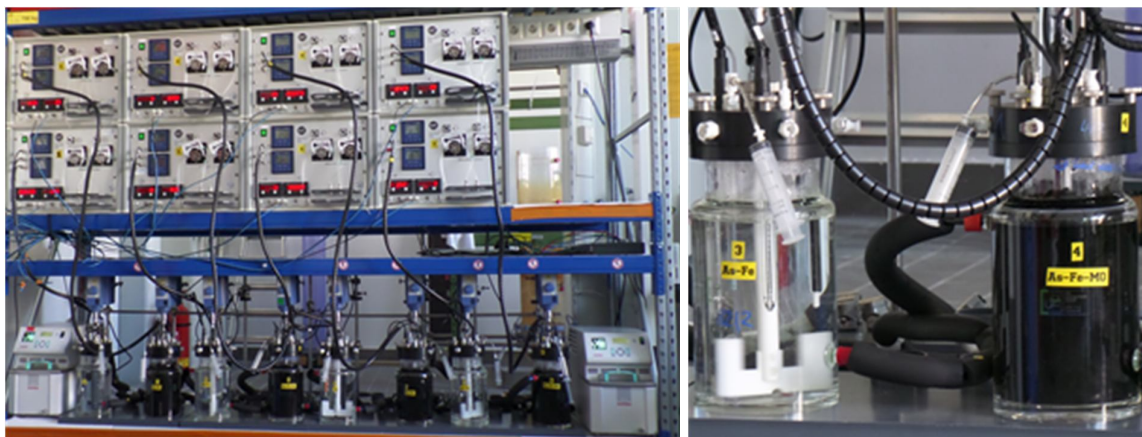
As amostras de turfa enriquecidas com Fe (TSA-Fe e TSI-Fe) foram incubadas em microcosmos que permitia contínuo controle do Eh, pH e temperatura (Figura 6).

Os experimentos foram conduzidos em oito microcosmos, sendo que cada um foi equipado com um reator de 2L, três eletrodos para controle de Eh, temperatura e pH, e um sistema que coletava e registrava os dados. Dois sistemas de circulação de água controlava a temperatura dos microcosmos. Para monitorar o Eh de cada reator foram usados eletrodos de platina (Pt) com prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), enquanto um eletrodo de pH foi usado para medir a variação dos valores de pH. Antes da incubação das amostras de turfa, os sistemas foram calibrados utilizando soluções de referência para Eh e pH, enquanto a temperatura foi ajustada alterando os seus respectivos valores a cada hora nos sistemas de circulação de água.

Para as incubações, 20 g de turfa foram transferidos para os reatores de 2000 mL, juntamente com 100 mg de íons férrico. Soluções contendo 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) foram adicionados aos reatores e o volume final foi ajustado para 2000 mL. As amostras de turfa foram incubadas durante 96 horas, sendo que durante as primeiras 48 horas os microcosmos receberam uma vazão de N_2 de 30 mL min⁻¹. Após esse intervalo, N_2 foi desligado e os microcosmos foram submetidos a uma vazão de O_2 de 30 mL min⁻¹ até o final do experimento. Os dados de Eh, pH e temperatura de cada microcosmos foram monitorados automaticamente a cada 10 minutos. Durante todo o experimento a temperatura dos microcosmos foi mantida em 25 °C e o valores de pH livres, ou seja, não houve ajuste de pH nos experimentos. Os microcosmos foram mantidos sob agitação constante. Alíquotas de 10 mL foram removidas com auxílio de uma seringa em intervalos pré-determinados (0, 2, 5, 17, 24, 40, 48, 64, 72, 88, 96 horas),

filtradas utilizando membranas de 0,45 μm (Milipore) e armazenadas para determinação da concentração de ferro, arsênio e COD em solução.

Figura 6- Microcosmos que controlam potencial redox (Eh), pH e temperatura usados nos ensaios de controle de Eh



A concentração de ferro foi determinada em um ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 3000, Alemanha. A concentração de arsênio foi determinada em um ICP-MS, Agilent Technologies, 7500 C série, Alemanha, e a concentração de COD em um equipamento Dima-TOC 100, Dimatec, Alemanha. Os experimentos foram feitos em triplicata.

3.8.7 Espectros na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um Varian 660-IR, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr feitas na proporção de 1:100 de turfa/KBr com 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.9 Interações com substâncias húmicas aquáticas (SHA) e arsênio

3.9.1 Determinação do carbono orgânico total das soluções de SHA

O conteúdo de carbono orgânico total (COT) das soluções das SHA-S e SHA-I foi determinado por combustão catalítica em corrente de oxigênio e subsequente detecção IR por analisador Shimadzu TOC-500.

3.9.2 Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência das soluções das amostras SHA-S e SHA-I foram gerados usando um espectrofotômetro Skalar Fluo-Imager M53 (disponível no Helmholtz-Zentrum für Umweltforschungszentrum (UFZ), Magdeburg, Alemanha), equipado com lâmpada de xenônio e um detector fotomultiplicador. A intensidade da fluorescência foi obtida pelos comprimentos de onda de emissão entre 260-600 nm enquanto excitados a 240-500 nm com incrementos de 3 nm.

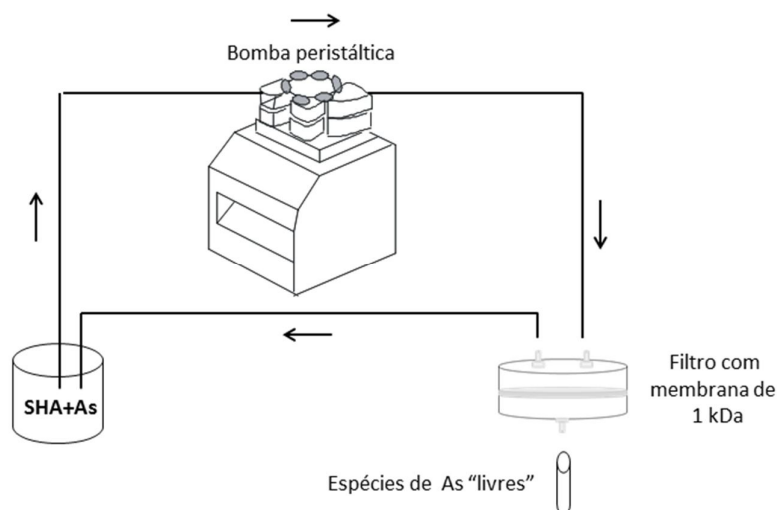
3.9.3 SHA enriquecidas como os cátions metálicos: Fe ou Al

Para o enriquecimento das SHA com os cátions metálicos ferro e alumínio, soluções de 50 mg L⁻¹ de SHA foram transferidas para béqueres de 500 mL juntamente com íons Al(III) ou Fe(III) em duas diferentes concentrações: 10 e 100 mg de metal g⁻¹ de SHA (0,5 ou 5 mg). A solução foi submetida à agitação magnética por 24 h.

3.9.4 Determinação do tempo de equilíbrio (teq) entre as SHA e arsênio

Para determinar o tempo necessário para a complexação entre as SHA e arsênio, um volume de 100 mL da solução de SHA *in natura* ou enriquecidas com 5 mg de metais (SHA-Al ou SHA-Fe) contendo 50 mg L⁻¹ foram transferidas para um Erlenmeyer juntamente com arsênio (As(III) ou As(V)) na concentração de 100 µg L⁻¹ (~1,35 µmol L⁻¹). O pH foi ajustado para 7,0 utilizando soluções diluídas de HCl e/ou NaOH, e a solução mantida sob agitação constante. Para separar as espécies de arsênio “livre” das complexadas pela SHA foi utilizado um sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1 kDa (47 mm de diâmetro, acetato de celulose, Millipore) (Figura 7). Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas no sistema foram removidas em tempos pré-determinados (0, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 240 e 420 minutos). A concentração de arsênio livre foi determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Figura 7- Sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1kDa utilizado na separação das espécies de As livres e complexadas pelas SHA (Burba *et al.*, 2001)



3.9.5 Capacidade complexante de arsênio por SHA enriquecidas com 5 mg metais e influência do pH

Para determinar a capacidade máxima das SHA-Fe e SHA-Al em complexar as espécies de arsênio (As(III) ou As(V)), 100 mL de uma solução de SHA na concentração 50 mg L^{-1} contendo 5 mg de metal (alumínio ou ferro) foram transferidos para um Erlenmeyer os quais foram mantidos sob agitação constante. Para verificar a influência do pH nas reações de complexação os experimentos foram feitos em três valores de pH: 5,0; 7,0 e 9,0. Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas no sistema (Figura 7) foram removidas antes da adição de arsênio, sendo consideradas como tempo zero. Titulações sucessivas das espécies de arsênio foram feitas às soluções de SHA-Fe ou SHA-Al nas concentrações de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e $800 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,3\text{-}10,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) a cada 60 minutos. Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas foram coletadas a cada adição e armazenadas em tubos Falcon. Para controle das concentrações de arsênio adicionadas, adições das concentrações de arsênio mencionadas acima foram feitas em um branco contendo apenas água deionizada. Os experimentos foram feitos em triplicata e a concentração de arsênio determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite. A concentração de arsênio complexado

pelas SHA foram calculados através da diferença das concentrações de arsênio adicionado e arsênio livre.

3.9.6 Capacidade complexante de arsênio por SHA enriquecidas com 0,5 mg de metais (alumínio e ferro)

Ao verificar o melhor pH para a complexação de arsênio pelas SHA, ensaios de capacidade complexante com SHA enriquecidas com 0,5 mg de ferro ou alumínio foram feitos para avaliar a influência das concentrações dos metais presente nas SHA enriquecidas na complexação máxima de arsênio. Para tal, 100 mL de uma solução de SHA (50 mg L⁻¹ de SHA) enriquecida foram transferidos para um Erlenmeyer. O pH foi ajustado para 5,0 (nas reações de complexação de As(V)) ou 9,0 (nas reações de As(III)) utilizando soluções diluídas de HCl e/ou NaOH. O Erlenmeyer foi mantido sob agitação constante. Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas no sistema (Figura 7) foram removidas antes da adição de arsênio, sendo consideradas como tempo zero. Titulações sucessivas das espécies de arsênio foram feitas às soluções de SHA-Fe ou SHA-Al nas concentrações de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 µg L⁻¹ (0,3-10,7 µmol L⁻¹) a cada 60 minutos. Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas foram coletadas a cada adição e armazenadas em tubos Falcon. Para controle das concentrações de arsênio adicionadas, adições das concentrações de arsênio mencionadas acima foram feitas em um branco contendo apenas água deionizada. Os experimentos foram feitos em triplicata e a concentração de arsênio determinada por absorção atômica com atomização em forno de grafite.

3.9.7 Influência do potencial redox (Eh) nas reações de complexações de arsênio por SHA

Os estudos para avaliar a influência do Eh na complexação de As(V) por SHA, foram feitos no Helmholtz-Zentrum für Umweltforschungszentrum (UFZ), Magdeburg, Alemanha, durante um estágio sanduíche com duração de seis meses sob supervisão do Professor Dr. Kurt Friese.

As amostras SHA-S-Al e SHA-S-Fe foram incubadas em microcosmos que permitiam contínuo controle do Eh, pH e temperatura (Figura 8). Os

experimentos foram conduzidos em oito microcosmos, sendo que cada um foi equipado com um reator de 2L, três eletrodos para controle de Eh, temperatura e pH, e um sistema que coletava e registrava os dados. Dois sistemas de circulação de água controlavam a temperatura dos microcosmos. Para monitorar o Eh de cada reator foram usados eletrodos de platina (Pt) com prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), enquanto um eletrodo de pH foi usado para medir a variação dos valores de pH. Antes da incubação das amostras de SHA, os sistemas foram calibrados utilizando soluções de referência para Eh e pH, enquanto a temperatura foi ajustada alterando os seus respectivos valores em intervalo de uma hora nos sistemas de circulação de água.

Figura 8- Equipamento usado para controle do potencial redox (Eh), pH e temperatura



Para as incubações, soluções de SHA-S à 50 mg L⁻¹ foram adicionados aos reatores de 2000 mL, juntamente com 5 mg de íons Fe(III) ou Al(III). Soluções contendo 1000 µg L⁻¹ de As(V) foram adicionados aos reatores e o volume final foi ajustado para 2000 mL. Os experimentos foram feitos em dois estágios, sendo cada um com duração de oito horas. O primeiro estágio foi sob vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂, enquanto o segundo sob vazão de 30 mL min⁻¹ de O₂. Durante todo o experimento, a temperatura dos microcosmos foi

mantida em 25 °C e o valores de pH livres, ou seja, não houve ajuste de pH nos experimentos. Os dados de Eh, pH e temperatura de cada microcosmos foram monitorados automaticamente a cada 10 minutos. Os microcosmos foram mantidos sob agitação constante. Alíquotas de 10 mL foram removidas com auxílio de uma seringa em intervalos pré-determinados (0, 1, 2, 4, 6 e 8 horas), filtradas utilizando membranas de 0,45 µm (Milipore) e armazenadas para posterior análise por fluorescência. A concentração de carbono orgânico total (COT) foi determinada em um equipamento Dima-TOC 100, Dimatec, Alemanha. Os experimentos foram feitos em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das amostras de turfa e SHA

4.1.1 Caracterização físico-química

Os valores encontrados para MO (Tabela 2) em ambas as amostras de turfa são similares aos já descritos na literatura (Gondar *et al.*, 2005; Meunier, Koch e Reimer, 2011). Observa-se que a amostra de turfa TSA (> 80%) apresenta teores substancialmente maiores de MO quando comparadas a TSI, indicativo de maior atividade química e biológica nesta turfeira. Os valores de pH encontrados nas duas amostras de turfa (ligeiramente menor para TSA) corroboram com os valores de MO, uma vez que uma maior decomposição transforma os resíduos vegetais e animais em grupamentos de caráter ácido, como por exemplo ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois (Tipping *et al.*, 2003).

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos das amostras de turfa (TSA e TSI)

Parâmetros	TSA	TSI
MO [†] (%)	83,1	55,2
pH (H ₂ O)	3,8	4,3
Al (µg g ⁻¹)	nd†	nd†
Cd (µg g ⁻¹)	nd†	nd†
Co (µg g ⁻¹)	nd†	nd†
Cr (µg g ⁻¹)	nd†	nd†
Cu (µg g ⁻¹)	15,0	3,5
Fe (µg g ⁻¹)	88,5	35,5
Mn (µg g ⁻¹)	181,7	51,1
Mo (µg g ⁻¹)	nd†	nd†
Ni (µg g ⁻¹)	17,5	5,4
Pb (µg g ⁻¹)	64,9	30,4
Zn (µg g ⁻¹)	45,2	9,7

[†]MO= matéria orgânica; nd= não detectado

Os metais alumínio, cádmio, cobalto, cromo e molibdênio não foram detectados nas amostras de turfa. A concentração dos metais cobre, ferro,

manganês, níquel e zinco determinada para as amostras de turfa TSA e TSI foram menores aos já relatados na literatura (Al-Faqih, Johnson e Allen, 2008; Silva *et al.*, 2009). Os maiores valores de concentração dos metais observados para a amostra de turfa TSA podem ser associados aos fatores geológicos combinados com atividades antrópicas na região desta turfeira. Já a turfeira TSI encontra-se no Parque Nacional da Serra de Itabaiana, área de conservação ambiental, portanto os metais encontrados são característicos da atividade geológica local. Os valores de chumbo observados em ambas as amostras de turfa pode ser decorrente da deposição atmosférica, podendo estar relacionados à queima de combustíveis fósseis em áreas próximas as regiões de amostragem.

Em relação aos parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas nos rios Sorocabinha e Itapanhaú foram observados baixos valores de pH e oxigênio dissolvido em ambos mananciais devido aos elevados teores de MOD presente (Tabela 3).

Tabela 3- Parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas nos rios Sorocabinha e Itapanhaú

Parâmetros	Sorocabinha	Itapanhaú
pH	5,0	4,5
Temperatura (° C)	23,0	21,0
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	135,0	46,0
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	4,1	4,2
Metais ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Al	327,8	2854,6
Cr	68,9	62,0
Cd	52,9	nd†
Cu	nd†	18,2
Mn	nd†	35,1
Fe	363,0	4593,0
Mo	1654,0	62,4
Zn	88,4	1435,9

†nd= não detectado

O manancial Sorocabinha apresentou valores superiores de condutividade quando comparados ao Itapanhaú, o que é justificado pela influência da salinidade marinha neste local. Os valores dos metais alumínio, cromo, cádmio, cobre, manganês, ferro, molibdênio e zinco estão de acordo com o intervalo observado para outros corpos aquáticos ricos em MO (Shirokova *et al.*, 2013). O rio Sorocabinha apresentou alumínio, ferro e molibdênio como macro constituintes, e Itapanhaú alumínio, ferro e zinco. Os altos valores de ferro e alumínio determinados para Itapanhaú indicam maiores ocorrências de interferências neste manancial.

4.1.2 Análise elementar

A composição elementar, razões atômicas e teores de cinzas das amostras de turfa (TSA e TSI) e substâncias húmicas aquáticas (SHA-S e SHA-I) estão apresentados na Tabela 4. Os valores de porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio determinados nas amostras de turfa e SHA estão dentro do intervalo descritos em outros trabalhos (Kim, Yu e Han, 2006; Giovanela *et al.*, 2010). Devido à complexa constituição química, a composição elementar de turfa e SHA são pouco informativas, assim razões atômicas vêm sendo utilizadas para maiores esclarecimentos, como por exemplo, quanto aos graus de aromaticidade e origem da MO. A relação H/C é associada à condensação ou aromaticidade, que por sua vez é vinculado aos graus de humificação, elevados valores de H/C indicam maiores quantidades de grupamentos alifáticos, típicos de materiais humificados em recentes estágios de decomposição. Já a razão atômica C/N indica a origem da MO em ambientes naturais, sendo que valores maiores que 20 indicam que a vegetação local é responsável pelo o processo de decomposição da MO, enquanto que proporções menores que 20 indicam que o processo de humificação é favorecido por atividade microbiana (Giovanela *et al.*, 2010).

Tabela 4- Composição elementar (%) e razões atômicas das amostras de turfa (TSA e TSI) SHA (SHA-S e SHA-I)

	Turfa		SHA	
	TSA	TSI	SHA-S	SHA-I
%C	36,6	24,3	23,7	24,9
%H	2,5	1,9	2,1	2,6
%N	3,1	2,0	0,41	1,0
%S	nd†	nd†	nd†	0,85
%Cinzas	16,9	44,8	38,1	38,4
%O	40,9	27,0	35,7	32,2
H/C†	0,82	0,95	1,06	1,20
C/N†	13,8	14,4	65,7	29,19

†nd= não detectado; $H/C = [(\%H/1,00794)/(\%C/12,011)]$; $C/N = [(\%C/12,011)/(\%N/14,0067)]$.

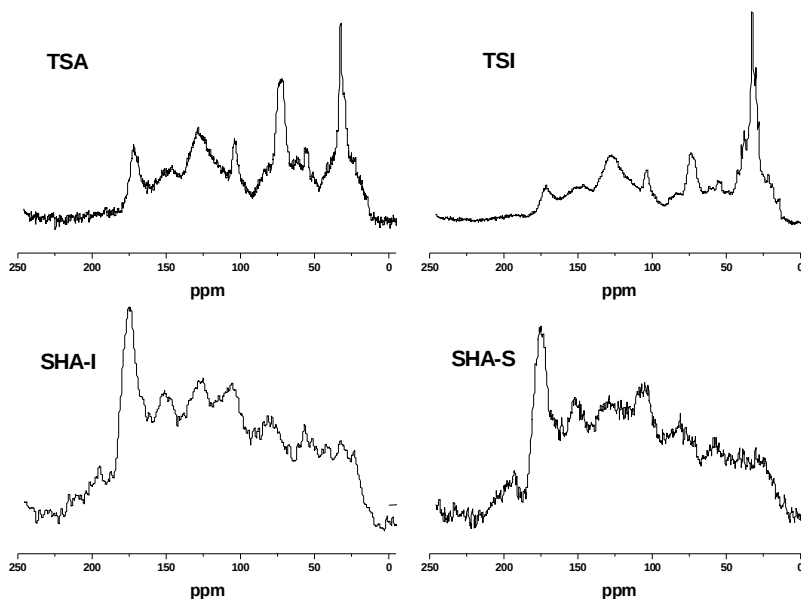
Menores valores de razões atômicas H/C foram observados para amostra de turfa TSA quando comparada a TSI, sugerindo maiores proporções de estruturas condensadas, e conseqüentemente maiores quantidade de grupamentos aromáticos nesta amostra. Os valores de C/N inferiores a 20 indicam a forte influência de microrganismos nos estágios de decomposição da MO das amostras de turfa TSA e TSI (Tabela 4). Os valores de H/C e C/N corroboram com outros valores já descritos na literatura (Romao *et al.*, 2007; Fernandes *et al.*, 2010).

Comparando as amostras de SHA, maiores valores de razões H/C foram encontrados na amostra SHA-I, indicando uma maior presença de grupamentos alifáticos na estrutura desta SH e menor grau de aromaticidade. Os resultados para proporções C/N foram superiores a 20, associando o processo de humificação de ambas as SHA ao conteúdo de celulose, lignina e taninos de plantas vasculares.

4.1.3 Ressonância magnética nuclear ^{13}C

As amostras de turfa e SHA foram caracterizadas por RMN ^{13}C . Essa técnica fornece informações sobre os diferentes grupos orgânicos presentes nas moléculas destas amostras, auxiliando a análise estrutural e diferenciando os tipos de MO (Figura 9).

Figura 9- Espectros de RMN ^{13}C das amostras de turfa: TSA e TSI e das SHA: SHA-S e SHA-I.



A integração do espectro de RMN ^{13}C em diferentes regiões permite estimar as porcentagens e os diferentes grupos de carbonos presentes nas amostras de turfa e SHA. Assim, o espectro de RMN ^{13}C foi dividido em seis regiões de deslocamento químico (Tabela 5), onde a região de 0-65 ppm corresponde aos deslocamentos de carbonos alquila, a região de 65-110 ppm é referente aos grupamentos de carbonos-O alquila, enquanto que as regiões entre 110-140 e 140-160 ppm são associadas aos deslocamentos de carbonos aromáticos e aromáticos ligados a oxigênio respectivamente. As regiões entre 160-190 e 190-220 ppm são referentes ao deslocamentos de grupamentos carboxílicos e carbonílicos respectivamente (Becker, 2000). A partir dessas estimativas, observou-se que a turfa TSA apresentou porcentagens de deslocamentos mais pronunciados nas regiões associadas aos carbonos aromáticos, O-alquila, O-aromáticos e carboxílicos quando comparada a TSI, ressaltando mais uma vez um maior grau de decomposição desta amostra. Além disso, ácidos fúlvicos possuem maiores quantidades de carbonos alifáticos, enquanto os ácidos húmicos apresentam maiores teores de carbonos aromáticos e carbonos O-alquila, desta forma os

ácidos fúlvicos são mais abundantes na turfeira TSI e os ácidos húmicos na TSA (Gondar *et al.*, 2005).

Pequenas diferenças na composição orgânica foram observadas nas amostras de SHA. (Tabela 5); sendo que ambas apresentaram como grupamentos majoritários os carbonos O-alquila como, por exemplo, grupamentos éteres e hidroxilas, carbonos aromáticos e carboxílicos.

Tabela 5- Valores de porcentagens relativas de diferentes grupos de carbono presentes nas amostras de turfa e SHA

	Deslocamento químico (ppm) / Atribuições (%)						GA‡ (%)
	0-65 alquila	65-110 O-alquila	110-140 aromático	140-160 O-aromático	160-190 carboxílicos	190-220 carbonílicos	
TSA	33,2	20,7	28,5	7,1	8,7	1,8	35,6
TSI	54,1	14,3	19,4	4,7	2,7	4,8	24,1
SHA-S	17,0	28,0	24,0	14,0	22,0	1,0	35,0
SHA-I	17,0	27,0	23,0	14,0	23,0	3,0	34,0

‡GA= Grau de aromaticidade

Uma das principais características das SH presente em turfa e SHA são a sua complexidade e estabilidade, que por sua vez estão diretamente relacionadas aos processos de decomposição microbológica e química. Sendo a ordem decrescente de decomposição: fenóis > lipídeos > lignina > açúcares, turfa e SHA com elevados teores de carbonos aromáticos e fenólicos possuem maior grau de humificação (Rosa, Rocha e Furlan, 2000). Com base nessa afirmação, os graus de aromaticidade (GA) foram determinados conforme equação abaixo:

$$\%GA = \frac{C(\text{aromático}) + C(\text{O-aromático})}{C(\text{alquila}) + C(\text{O-alquila}) + C(\text{aromático}) + C(\text{O-aromático})} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

Elevados valores de grau de aromaticidade foram calculados para as duas amostras de turfa e SHA, valores estes superiores aos encontrados na literatura (Santin *et al.*, 2008). Ao comparar as amostras de turfa, TSA apresentou mais uma vez um grau de humificação maior que TSI, já as

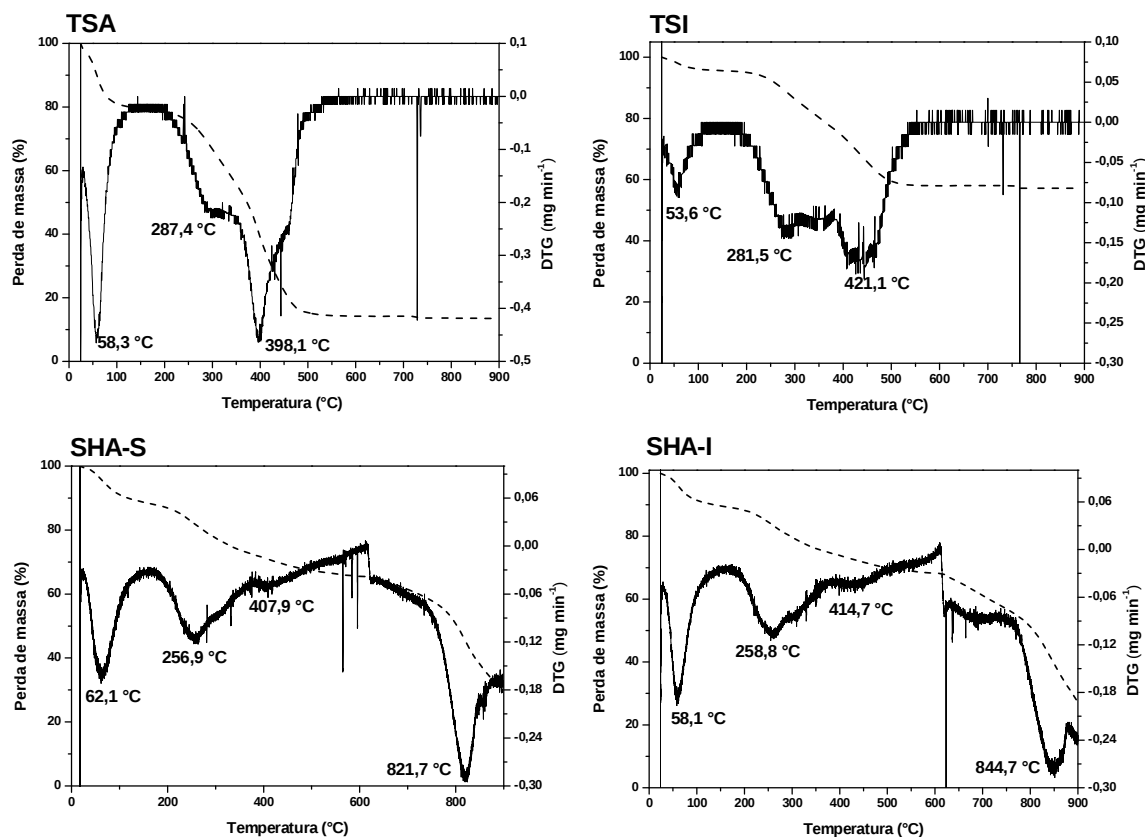
amostras de SHA apresentaram valores muito similares (35 e 34% para SHA-S e SHA-I respectivamente) de aromaticidade.

4.1.4 Análise térmica

A Figura 10 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e as DTG das amostras de turfa e SHA. Em geral, a decomposição térmica de materiais húmicos ocorre em três estágios. O primeiro ocorre na faixa de temperatura de 35-150 °C e corresponde a evaporação da água adsorvida ou incorporada pelas SH e é acompanhada por uma pequena perda de massa. A perda de massa do segundo e terceiro estágio são mais evidentes e podem ser observados na faixa de temperatura de 150-350 e 350-630 °C respectivamente. Nestes estágios são observadas perdas de grupos funcionais polares, tais como os carboxílicos, fenólicos, carbonílicos e alcoólicos, além da combustão de estruturas alifáticas (Giovanela *et al.*, 2010). Uma quarta etapa associada à queima de material húmico que contém estruturas aromáticas pode ser observada na DTG. Essa etapa se inicia em temperaturas acima de 500 °C, e são observadas com maior frequência em SH derivadas de materiais resistentes a temperatura, tais como ligninas.

Nas curvas termogravimétricas e DTG das amostras de turfa é possível observar a presença de apenas três estágios de decomposição. Sugerindo a presença de grupamentos alifáticos, carboxílicos, fenólicos, carbonílicos e alcóolicos na estrutura destas amostras de turfa. Nos três estágios, a amostra TSA apresentou maiores perdas de massa quando comparada a TSI, que é justificado pela maior quantidade de MO nesta amostra. Além disso, observa-se um pico mais intenso na DTG da TSA em 398 °C, evidenciando maiores teores de estruturas resistentes a decomposição térmica. Os valores de massa residual em ambas as amostras (cinzas) estão de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.

Figura 10- Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) das amostras de turfa (TSA e TSI) e SHA (SHA-S e SHA-I) obtidas em suporte de alumina e atmosfera de ar sintético na taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C



Já nas curvas termogravimétricas e DTG das SHA é possível observar quatro etapas de decomposição, evidenciando a presença de estruturas aromáticas, grupamentos carboxílicos, carbonílicos e alcóolicos em ambas as amostras. A presença da quarta etapa de decomposição pode estar associada à degradação de carbonato de sódio, já que as amostras de SHA não foram submetidas a um processo de purificação após a extração. As amostras de SHA apresentaram similaridade nos TG e nas DTG, evidenciando a similaridade na composição química destas.

4.2 Adsorções de arsênio em turfa

Para verificar a influência da MO e dos principais metais presentes nos solos brasileiros, os estudos de a adsorção de arsênio em turfa foram feitos usando turfa *in natura* (TSA e TSI) e amostras de turfa enriquecidas com alumínio e ferro (TSA-Al, TSA-Fe, TSI-Al e TSI-Fe). A Tabela 6 compara os

valores das concentrações de ferro e alumínio, e as razões destes metais com a MO presente nas amostras de turfa (Fe/MO e Al/MO), antes e após o enriquecimento das amostras.

Tabela 6- Concentração de ferro e alumínio e razões entre os metais e MO das amostras de turfa *in natura*: TSA e TSI, e enriquecidas com os metais: TSA-Fe, TSI-Fe, TSA-Al, e TSI-Al

Amostras	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	†Fe/MO	†Al/MO
TSA <i>in natura</i>	88,5	nd†	0,1	--
TSI <i>in natura</i>	35,5	nd†	0,06	--
TSA-Fe	2140	nd†	2,6	--
TSI-Fe	1860	nd†	3,4	--
TSA-Al	88,5	1760	0,1	2,1
TSI-Al	35,5	1470	0,06	2,7

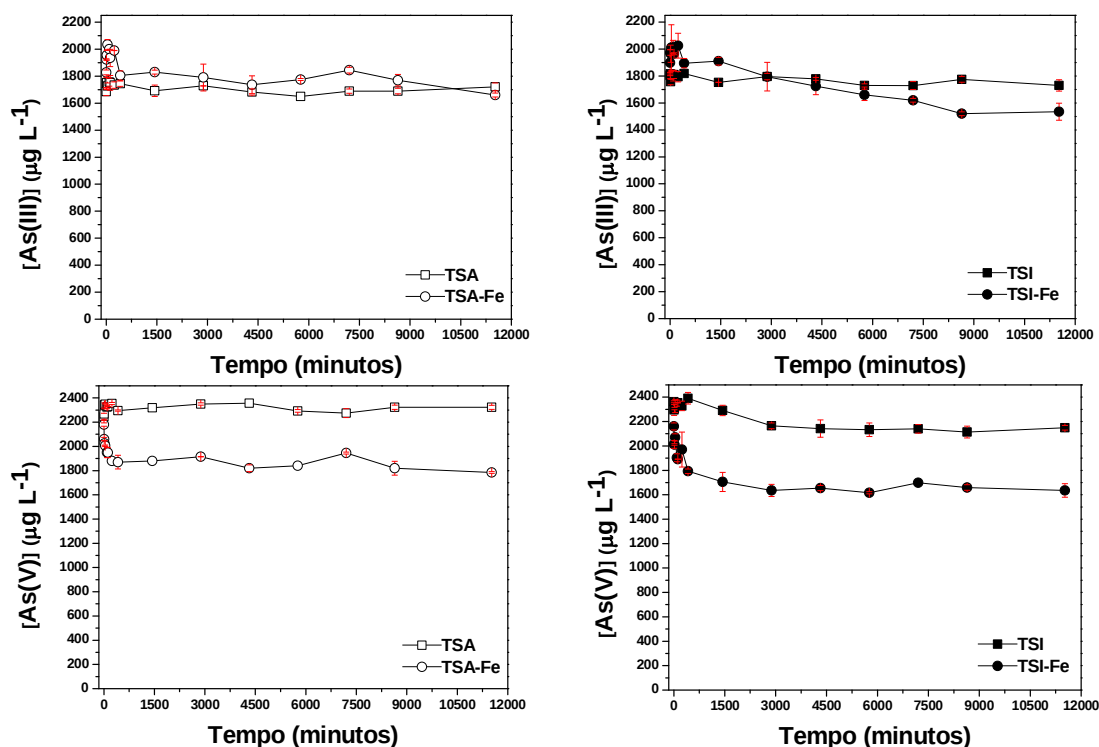
†MO= matéria orgânica; Fe/MO= % Fe/% MO; Al/MO= % Al/ % MO; não detectado.

É possível observar que após o enriquecimento em ambas as amostras de turfa as concentrações dos metais aumentaram expressivamente. As razões Fe/MO aumentaram em 26 e 57 % para TSA e TSI respectivamente. Não foi detectada concentração de alumínio nas amostras de turfa *in natura*, no entanto após o enriquecimento as quantidades de alumínio retido por cada amostra de turfa foram de 1760 e 1470 $\mu\text{g g}^{-1}$ para TSA e TSI respectivamente, com razões Al/MO de 2,1 para TSA e 2,7 para TSI. Observou-se também que a capacidade de adsorção de Al(III) e Fe(III) encontradas para TSA foram superiores às encontradas para TSI, o que já era esperado, pois a amostra TSA possui maiores teores de MO, e consequentemente maior número de sítios disponíveis para a ligação de cátions metálicos.

Os ensaios de adsorção de espécies de arsênio foram feitos em batelada utilizando soluções de As(III) e As(V), e amostras de turfa *in natura* e enriquecidas com metais. Na Figura 11 estão apresentados os resultados de adsorção de As(III) e As(V) nas turfa *in natura* e enriquecidas com Fe. Observou-se que a concentração de As(III) não muda durante o processo adsorptivo usando as amostras TSA, TSI e TSA-Fe como adsorventes, ou seja, a capacidade adsorptiva foi próxima de zero, indicando ausência de interação. No entanto, para TSI-Fe observou-se que pequenas quantidades de As(III)

foram adsorvidas nesta amostra de turfa. Nos ensaios de adsorção da espécie As(V) apenas não foi possível verificar decréscimos na concentração inicial quando foi utilizado TSA *in natura* como adsorvente.

Figura 11- Adsorção de arsênio em amostras de turfa *in natura* (TSA e TSI) e enriquecidas com Fe (TSA-Fe e TSI-Fe) em pH 7,0 à 25 °C, em função do tempo

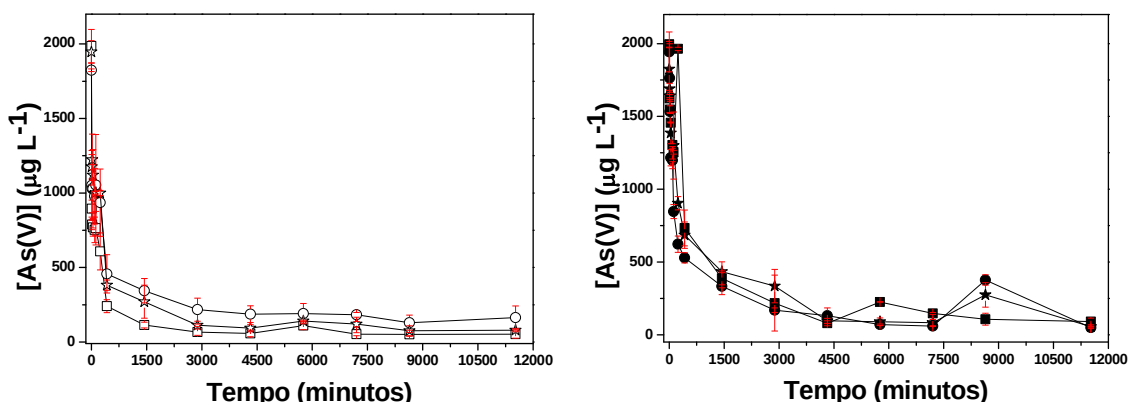


A ausência de interação entre a amostra TSA *in natura* e as espécies de As(III) e As(V) pode ser explicada pelo elevado teor de MO (> 80%) e aromaticidade da turfa em associação com os baixos teores de cátions metálicos presentes nesta amostra (Tabela 2). Sabe-se que a mobilidade do arsênio é elevada em ambientes ricos em MO, porém esta tende a diminuir com o aumento da concentração de óxidos e/ou hidróxido de alumínio, manganês e ferro (Meunier, Koch e Reimer, 2011; Dousova *et al.*, 2012). Em adicional, a adsorção de arsênio é inibida na presença de ácidos húmicos, que por sua vez, são mais abundantes na amostra de turfa TSA (Mak e Lo, 2011; Burton, Johnston e Planer-Friedrich, 2013). Estudos recentes mostraram que 100 % do As(III) adsorvido em amostras de turfa foi associado a MO através da ligação em grupamentos orgânicos contendo

enxofre (Langner, Mikutta e Kretzschmar, 2012). Não foram detectadas concentrações de enxofre em ambas as amostras de turfa, o que também justifica a falta de interação entre as espécies As(III) com estas amostras. Em adicional, Buschmann *et al.* (2006) avaliaram a ligação de As(III) e As(V) em MO, e verificaram que as espécies As(V) são mais facilmente associadas às SH que as As(III).

A fim de confirmar a influência da MO na adsorção das diferentes espécies de arsênio, ensaios com as cinzas das amostras de turfa e íons As(V) foram conduzidos em três diferentes valores de pH (Figura 12).

Figura 12- Adsorções de As(V) nas cinzas das turfa em diferentes valores de pH - TSA: 4,5 (-□-), 7,0,(-○-) 9,0(-☆-) e TSI: 5,0 (-■-), 7,0 (-●-), 9,0 (-★-) em função do tempo à 25 °C



A remoção de As(V) utilizando as cinzas das amostras TSA e TSI foi de aproximadamente 95%, comprovando desta forma o aumento na mobilidade do arsênio na presença de grandes teores de MO e baixas concentrações de cátions metálicos. Também não foram observadas mudanças nos valores de capacidade adsortiva com aumento nos valores de pH. Grafe, Eick e Grossi (2001) investigaram a adsorção de As(III) e As(V) em goetita na presença de MO e verificaram que a presença desta aumenta a biodisponibilidade do arsênio nos sistemas aquáticos e terrestres. Outro estudo avaliou a mobilidade do arsênio em solos contaminados por este metaloide durante dois anos, os pesquisadores observaram que solos ricos em MO aumentam em aproximadamente 30% a mobilidade do arsênio, enquanto que em solos com baixos teores de MO a mobilidade de arsênio foi em média 7% (Meunier, Koch e Reimer, 2011). Os resultados deste presente estudo estão de acordo

com os já relatados na literatura, e mostram que a MO leva a um aumento na biodisponibilidade do arsênio, sendo, portanto importante sua avaliação (incluindo importantes fatores como íons metálicos, pH e condições redox) em solos com diferentes níveis de contaminação.

4.2.1 Tempo de equilíbrio e efeito de pH

O tempo de equilíbrio, tempo necessário para que os processos de adsorção/dessorção se equilibrem, pode variar em função do adsorbato e/ou em função do material adsorvente. O tempo de equilíbrio foi determinado como o tempo mínimo necessário para que as amostras de turfa adsorvessem os íons arsênio. A capacidade adsortiva (q_{eq}) foi calculada conforme equação 13:

$$q_{eq} = \frac{(C_f - C_i)V}{m} \quad \text{Equação 13}$$

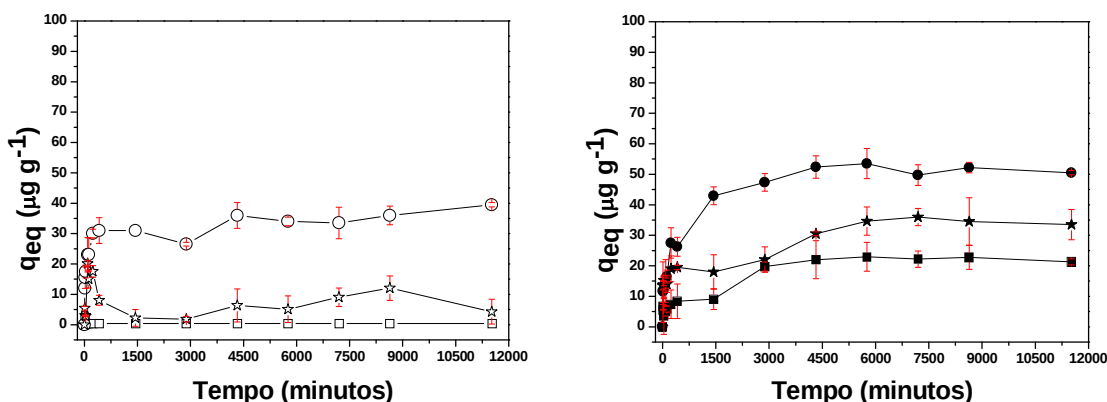
em que C_i e C_f é a concentração inicial e final respectivamente, V é o volume da solução e m a massa de turfa utilizada nas adsorções.

Os resultados mostraram forma não-linear indicando a dependência do tempo na adsorção de As(V) (Figura 13). Não foram observadas mudanças na concentração inicial de As(V) usando TSA *in natura* como adsorvente. No entanto, com o enriquecimento com alumínio e ferro desta amostra de turfa foi possível observar capacidade adsortiva de $39,5 \mu\text{g g}^{-1}$ para TSA-Fe e $4,2 \mu\text{g g}^{-1}$ para TSA-Al. Para a turfa TSA-Fe foram necessárias 24 horas (1440 minutos) para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, porém para a amostra TSA-Al foi observado uma cinética lenta sendo necessários 72 horas (4320 minutos) para que processo adsortivo estabilizasse.

Para a amostra TSI *in natura* foi observada uma capacidade adsortiva de aproximadamente $20 \mu\text{g de As(V) g}^{-1}$ e equilíbrio atingido após 48 horas (2880 minutos). A capacidade de adsorção das amostras de turfa TSI enriquecidas com íons Al(III) e Fe(III) foram relativamente altas, quando comparadas com as amostras *in natura*: $52,45$ e $38,5 \mu\text{g g}^{-1}$ para TSI-Fe e TSI-Al respectivamente, o que sugere forte interação entre cátions metálicos

e arsênio. Observou-se que um período de 48 horas (2880 minutos) foi necessário para que o processo adsorativo entrasse em equilíbrio usando TSI-Fe como adsorvente. No entanto, para TSI-Al observou-se um processo mais lento sendo necessárias 72 horas (4320 minutos) para que o equilíbrio fosse atingido (Figura 13).

Figura 13- Adsorções de As(V) nas amostras de turfa TSA: TSA (-□-), TSA-Al (-☆-), TSA-Fe (-○-) e TSI: TSI (-■-), TSI-Al (-★-), TSI-Fe (-●-) em função do tempo

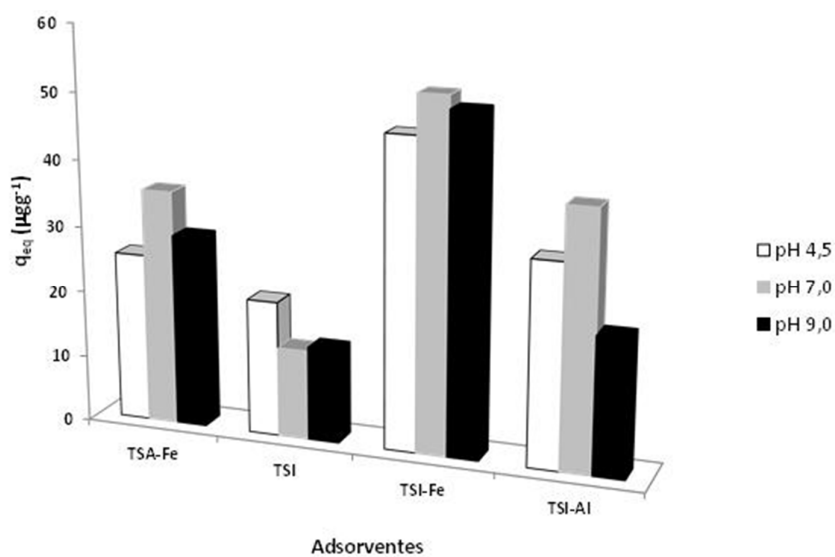


A ordem das capacidades adsorativas para os diferentes adsorventes foi: TSI-Fe > TSI-Al ~ TSA-Fe > TSI > TSA-Al >> TSA, o que evidencia a forte influência do teor de MO e cátions metálicos, ou seja, quanto maior a razão Fe/MO ou Al/MO maior é a capacidade da turfa em adsorver espécies As(V) (Tabela 6). Maiores valores de capacidade adsorativa foram observados para as amostras de turfa enriquecidas com íons Fe(III), o que já era esperado uma vez que a forte afinidade em ferro e arsênio é amplamente relatada na literatura (Grafe, Eick e Grossl, 2001; Zhang, Stanforth e Pehkonen, 2007). Melhores resultados usando compostos de ferro também foram observados por Jeong e colaboradores; os pesquisadores avaliaram a adsorção de espécies As(V) em óxidos de alumínio e ferro e observaram que Fe_2O_3 apresentava um melhor desempenho na remoção de As(V) do que Al_2O_3 .

O pH é um fator determinante nas avaliações de capacidade adsorativa de turfa, devido ao alto teor de MO, que por sua vez possuem em sua constituição química grupamentos de natureza ácida tais como os fenólicos (aromáticos-OH) e carboxílicos (-COOH). Estes grupamentos são os sítios ativos responsáveis pelas ligações de íons nas amostras de turfa. Além disso,

em diferentes valores de pH são encontradas diferentes espécies As(V) em solução. Neste sentido, os ensaios de adsorção foram conduzidos na faixa de pH de 4,5-9,0 (Figura 14).

Figura 14- Adsorções de As(V) em turfa *in natura* (TSI) e enriquecidas com os metais Al e Fe (TSA-Fe, TSI-Al e TSI-Fe) nos pH 4,5; 7,0 e 9,0



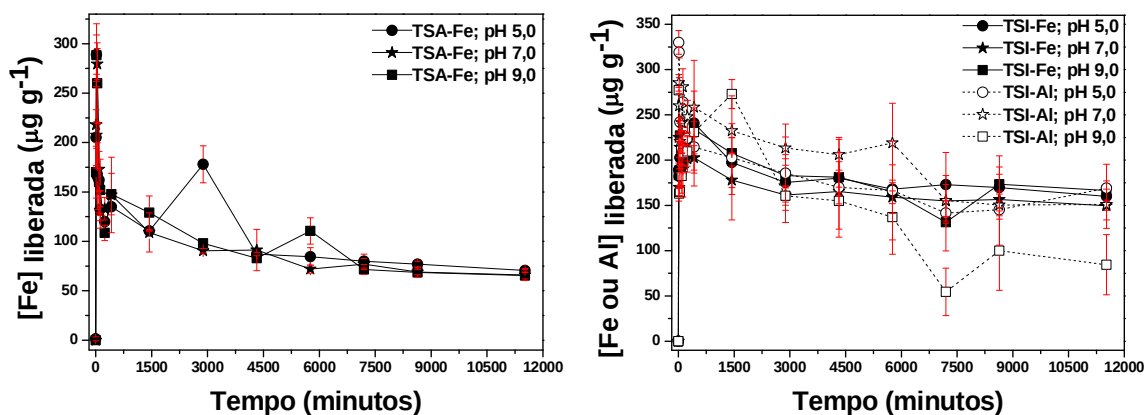
A adsorção de As(V) mostrou-se dependente do pH, sendo observadas diferenças nos valores de capacidade de adsorção das amostras de turfa (*in natura* e das enriquecidas com metais).

Maiores capacidades de adsorção foram observadas em meio ácido (pH= 4,5) para turfa TSI *in natura*, que pode ser explicada pela forma aniônica em que As(V) é encontrado em soluções com pH acima de 6,8: HAsO_4^{2-} , em junção com a ionização dos grupos ácidos da turfa em pH elevados, ou seja, um aumento no pH torna os sítios disponíveis da amostra TSI negativos, aumentando assim os efeitos de repulsão entre o ânion As(V) e a turfa durante o processo de adsorção (Meunier, Koch e Reimer, 2011).

Para as amostras de turfa enriquecidas com metais além das espécies de arsênio presentes em solução e MO, a concentração de alumínio ou ferro também afeta os mecanismos de adsorção do As(V). Maiores valores de capacidade adsorptiva foram observados em meio neutro (pH= 7,0). Os resultados não estão de acordo com os estudos de Warwick e colaboradores (2005), que observaram uma capacidade máxima de adsorção em meio

alcalino (pH 8,0-10,0). Segundo estes autores, o aumento no pH causa liberação dos íons metálicos por exemplo ferro e alumínio ligados a MO, produzindo óxidos hidratados que irão mobilizar arsênio. A discrepância observada neste estudo pode estar relacionada às grandes quantidades de ferro e alumínio presentes nas amostras de turfa estudadas após o enriquecimento, ou seja, a concentração de íons Fe(III) ou Al(III) liberadas foram inferiores as que foram retidas nas amostras de turfa enriquecidas, diferentemente do estudo anterior onde os valores das concentrações de íons metálicos presentes nos adsorventes eram baixos. A Figura 15 mostra a concentração de ferro e alumínio liberada durante a adsorção de As(V) em função do tempo nos diferentes valores de pH avaliados, onde não foram observadas diferenças significativas nas liberações de alumínio e ferro durante a adsorção de As(V) conforme aumento do pH, além disso as concentrações dos íons Fe(III) e Al(III) liberadas não foram superiores a 10% dos valores da concentração dos íons retidos nas amostras de turfa (Tabela 6). Assim, os maiores valores de capacidade adsortiva de As(V), pelas amostras de turfa enriquecidas observadas em pH neutro, podem ser devido ao equilíbrio de cargas neste valor de pH e as espécies de arsênio presentes em solução. Em pH acima de 6,8 as espécies HAsO_4^{2-} são predominantes, e assim atraídas fortemente para superfície R-O-Fe. Porém, em meio básico há uma grande densidade de grupos hidroxílicos dificultando as adsorções das espécies HAsO_4^{2-} .

Figura 15- Concentrações de ferro e alumínio liberadas durante a adsorção de As(V) nas amostras de turfa TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al nos diferentes valores de pH avaliados



4.2.2 Estudos cinéticos

Em processos adsortivos, o estudo cinético é uma importante ferramenta usada na avaliação do equilíbrio e a velocidade com que esse é atingido. Com o intuito de investigar o processo de adsorção de íons As(V) e as amostras de turfa (*in natura* e enriquecida com Al(III) e Fe(III)), dois modelos cinéticos foram empregados: pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Tabela 7). Os modelos cinéticos foram aplicados nos valores de pH onde foram observados os maiores valores de capacidade adsorptiva da espécie As(V), ou seja usando o adsorvente TSI *in natura* em pH 4,5 e para as turfa enriquecidas com Fe(III) e Al(III) em pH 7,0.

A partir dos coeficientes de correlação ($R^2 > 0,80$) verificou-se que o modelo cinético que melhor descreve os processos de adsorção de As(V) e as amostras de turfa é o de pseudo-segunda ordem. Uma indicação de que o mecanismo predominante no processo adsorptivo é a quimiossorção. Este mecanismo pode ocorrer envolvendo a troca ou compartilhamento de elétrons entre Metal-turfa e os íons As(V) (quando a turfa enriquecida com alumínio/ferro é usada como adsorventes); ou por troca iônica (quando a turfa *in natura* é o adsorvente), que por sua vez envolve a reação entre os íons H^+ da turfa e As(V). Outros trabalhos recentes na literatura também relatam que os processos de adsorção de arsênio em turfa são melhores descritos pelos modelos de pseudo-segunda ordem (Ansone, Klavins e Eglite, 2013).

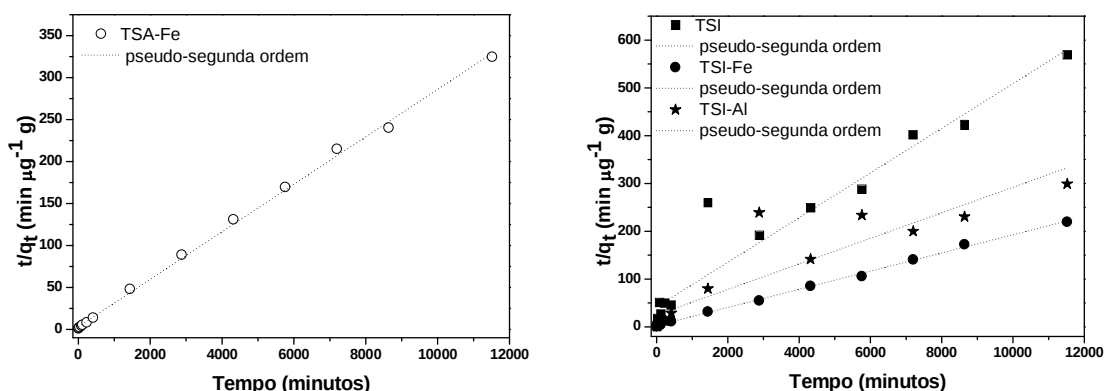
Tabela 7- Valores das constantes de velocidade, coeficientes de correlação e capacidades adsorptivas calculadas para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as turfa TSI, TSA-Fe, TSI-Al e TSI-Fe

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	Q_{eq} experimental†	$k_1†$	Q_{eq} calculado†	R^2	$k_2†$	Q_{eq} calculado†	R^2
TSI	20,3	5,3	6,4	0,145	$5,70 \times 10^{-5}$	21,4	0,966
TSA-Fe	35,5	17,5	30,9	0,959	$2,59 \times 10^{-4}$	38,3	0,999
TSI-Fe	52,5	19,9	33,4	0,616	$1,31 \times 10^{-4}$	52,7	0,999
TSI-Al	38,5	9,1	18,4	0,141	$7,62 \times 10^{-7}$	37,5	0,822

† Q_{eq} experimental ($\mu g\ g^{-1}$)= quantidades de As(V) adsorvidas no equilíbrio; k_1 (min^{-1})= constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; Q_{eq} calculado= concentração de As(V) nos adsorventes calculados para modelos cinéticos; k_2 ($g\ \mu g^{-1}\ min^{-1}$)= constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

Os valores de q_{eq} calculados para este modelo foram similares aos q_{eq} experimentais, evidenciando a melhor aplicação deste modelo cinético. Os valores das constantes de velocidades seguiram a seguinte ordem de adsorventes: TSA-Fe > TSI-Fe > TSI > TSA-Al, similar a encontrada nas reações de tempo de equilíbrio, onde a turfa enriquecida com alumínio mostrou cinética lenta comparada as demais. As linearizações dos modelos de pseudo-segunda ordem das adsorções de As(V) nas amostras de turfa podem ser visualizadas na Figura 16.

Figura 16- Dados experimentais e linearizações para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem das adsorções de As(V) nas amostras de turfa



4.2.3 Isotermas de adsorção

O ajuste dos dados dos processos de adsorção de As(V) com amostras de turfa (*in natura* ou enriquecidas) para as isotermas de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 8. Os resultados sugerem que as adsorções de espécies As(V) pelas amostras TSI, TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al são melhores descritas pelo processo de Freundlich ($R^2 > 0,81$), indicando que as amostras de turfa possuem superfícies heterogêneas com sítios de ligação não equivalentes. Além disso, o modelo de isoterma de Freundlich prevê uma adsorção em multicamadas e a existência de uma cobertura superficial incompleta. Nieto-Delgado e Rangel-Mendez (2012) também mostraram boa correlação para o modelo de isoterma de Freundlich avaliando a adsorção de íons As(V) em carvão ativado incorporado com partículas de ferro. Em adicional, os valores encontrados para n foram superiores a uma unidade ($n > 1$) o que mostra que o processo adsortivo é favorável.

Tabela 8- Coeficientes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de As(V) nas amostras de turfa TSA e TSI

	Isotermas†					
	Langmuir			Freundlich		
	$k_L‡$	$q_m‡$	R^2	$k_F‡$	$n‡$	R^2
TSI	$7,46 \times 10^{-4}$	18,8	0,407	0,14	1,6	0,814
TSA-Fe	$4,79 \times 10^{-4}$	49,6	0,970	8,1	1,4	0,985
TSI-Fe	$1,03 \times 10^{-3}$	74,8	0,937	2,2	1,6	0,942
TSI-Al	$1,25 \times 10^{-4}$	115,2	0,234	0,02	1,1	0,969

†Ensaios conduzidos a 25 °C. Concentração inicial de As(V) variou na faixa de 500-2500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Massa de turfa (*in natura* ou enriquecida) utilizada na adsorção foi de 1 g. $‡k_L$ ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)= constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção; q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$)= capacidade máxima de adsorção; k_F (L g^{-1})= constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção; n = constante adimensional de Freundlich.

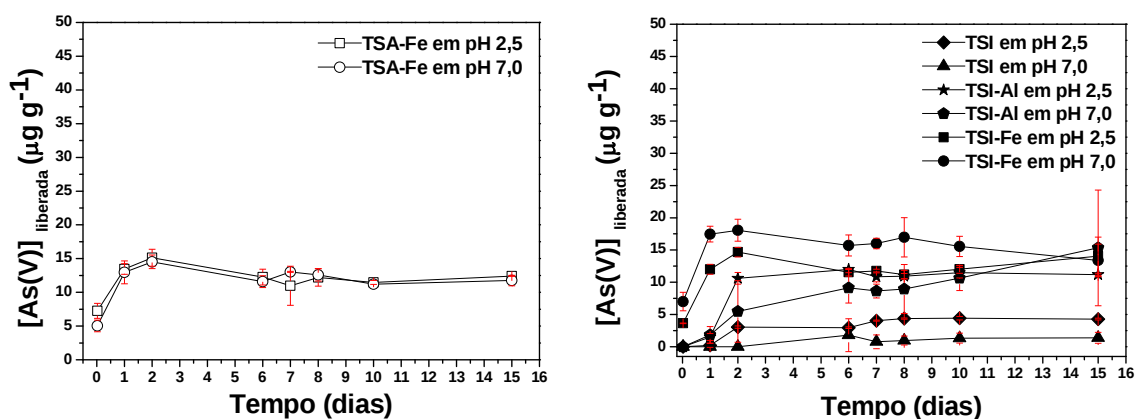
4.2.4 Avaliação da dessorção

Devido à elevada toxicidade do arsênio e os graves problemas ambientais que este causa em todo mundo, o detalhamento do comportamento de seus processos de adsorção/dessorção são de grande importância. Na Figura 17 estão apresentados os resultados da liberação de espécies As(V) retidos nas amostras de TSI, TSA-Fe, TSI-Fe e TSA-Fe em dois valores de pH: 2,5 e 7,0; onde é possível observar que baixas quantidades de As(V) são liberadas lentamente até o final de 6 dias (144 horas).

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de As(V) dessorvido nos diferentes valores de pH para a amostra TSA-Fe. Já para a amostra TSI observou-se maior liberação em meio ácido (pH= 2,5), e para as amostras TSI-Al e TSI-Fe em pH 7,0. A diferença observada nos processos de liberação de íons As(V) para os diferentes adsorventes, pode ser justificada pelos teores de MO e precipitação dos cátions. Ou seja, a amostra TSA possui maiores teores de MO (MO> 80 %), dessa forma é capaz de reter ferro a partir da formação de quelatos, mantendo assim o ferro aprisionado em sua estrutura. Neste sentido, o pH ácido e neutro não são capazes de dessorver o Fe ligado nas amostras de turfa, e como os íons As(V) são dependentes das concentrações de ferro para se ligar a MO, a dessorção de As(V) não irá variar conforme o pH. Para a amostra TSI, o

maior valor de concentração de As(V) liberada em pH ácido pode ser explicada pela troca iônica das espécies H^+ pelos íons As(V). As maiores dessorções observadas em pH 7,0 para as amostras TSI-Fe e TSI-Al são justificadas pela pequenas quantidades de MO (comparadas a TSA) associadas a liberação de ferro e alumínio, seguida da precipitação desses cátions.

Figura 17- Efeito de diferentes valores de pH na liberação de íons As(V) em água retido nas amostras de turfa in natura (TSI) e enriquecidas com metais (TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al)



A Tabela 9 compara os valores de adsorção e dessorção de As(V) nas amostras TSI, TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al.

Tabela 9- Comparação entre os valores obtidos na adsorção e dessorção de As(V) por diferentes adsorventes

	Adsorção		Dessorção	
	[As(V)] adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	pH	[As(V)] liberado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Dessorção As(V) (%)
TSI	21,3	2,5	4,3	20,2
		7,0	1,4	6,6
TSA-Fe	38,3	2,5	12,4	32,4
		7,0	11,7	30,6
TSI-Fe	52,7	2,5	12,3	23,4
		7,0	15,7	29,8
TSI-Al	38,5	2,5	11,2	29,1
		7,0	15,3	39,8

Os resultados mostraram que as amostras TSI, TSI-Fe e TSA-Fe são efetivas na imobilização de espécies As(V), já que a maior liberação observada foi cerca de apenas 32% da concentração adsorvida de As(V). Porém a amostra TSI-Al apresentou altos valores de dessorção em pH 7,0 mostrando-se ineficiente comparada as outras amostras utilizadas. Os valores encontrados para liberação de As(V) em água estão coerentes com outros trabalhos encontrados na literatura (Ladeira e Ciminelli, 2004; Sharma, Ofner e Kappler, 2010).

4.2.5 Ensaio em microcosmos: variação do potencial redox (Eh)

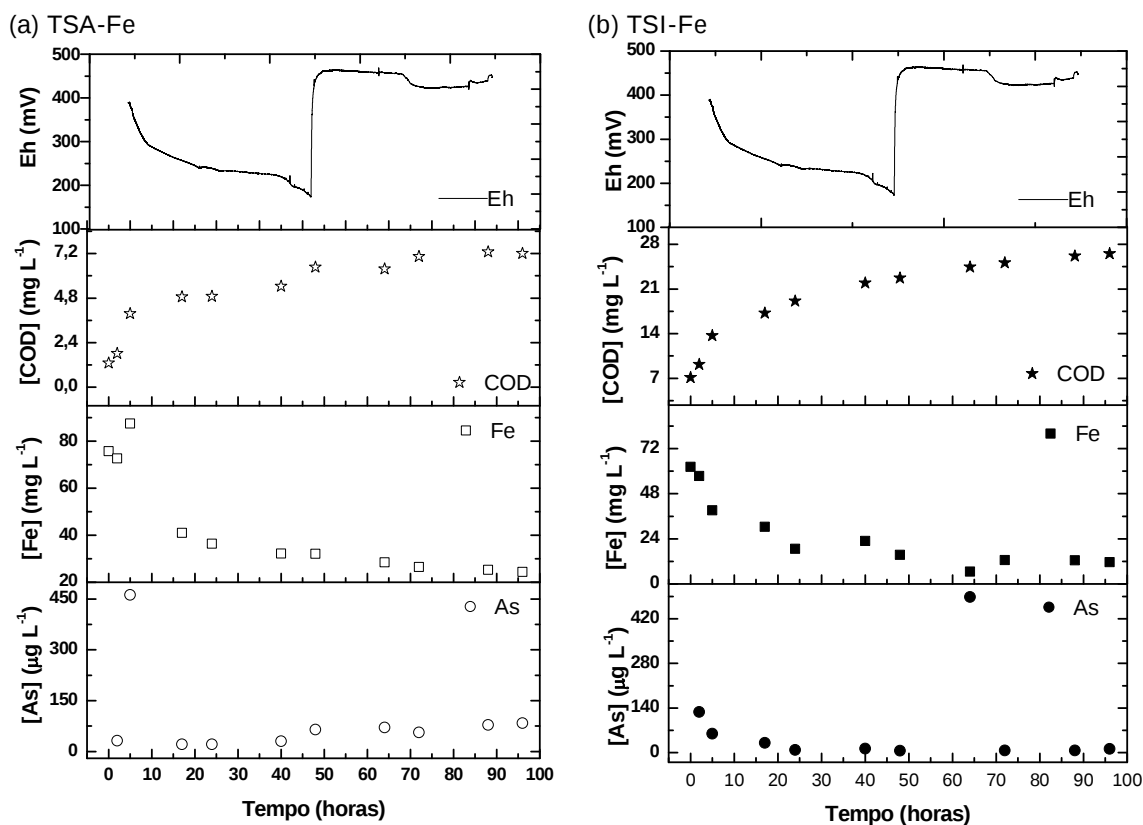
Além do pH, o Eh é um dos fatores que regulam a mobilidade de muitos metais e metaloides. Variações nos valores de pH e Eh podem ser relatadas como mudanças nas condições aeróbicas/ anaeróbicas que ocorrem nos ambientes afetando a solubilidade de arsênio e outros metais/metaloides. Enquanto, condições redutoras ($Eh < 0$ mv) aumentam consideravelmente a solubilidade do arsênio, condições oxidantes diminuem as concentrações deste metaloide em solução. Por outro lado, a dinâmica do arsênio nos ambientes também é fortemente afetada pela concentração de ferro presente (Al-Abed *et al.*, 2007; Rupp *et al.*, 2010; Molinari *et al.*, 2013).

A fim de elucidar a influência do Eh na adsorção de arsênio nas amostras de turfa enriquecidas com ferro, ensaios foram conduzidos em microcosmos em condições moderadamente oxidantes ($Eh < 250$ mV) e altamente oxidantes ($250 < Eh < 450$) durante 96 horas (Figura 18).

Não foram observadas grandes alterações na concentração de As(V) e Fe(III) durante as mudanças nos valores de Eh. A concentração de ferro e arsênio diminuem até o período de 48 horas (t_{eq}), após esse intervalo as concentrações de ambos os elementos se mantêm estáveis na amostra TSI-Fe. Para a amostra TSA-Fe foi possível observar um ligeiro aumento na concentração de As(V) após o período de 48 horas, onde os valores de Eh passam de moderadamente para altamente oxidantes. Em ambas as amostras de turfa foi possível verificar que a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) é dependente dos valores de Eh, aumentando quando os valores de Eh diminuem.

Os resultados obtidos podem ser justificados através da faixa de Eh avaliada. Os ensaios foram feitos em condições oxidantes ($150 < Eh < 450$), onde As(V) é a espécie dominante em solução. Como foi visto nos estudos de adsorção, o As(III) é mais móvel e não interage com as turfa. Desta forma, para verificar alterações na concentração de arsênio é necessário trabalhar em condições redutoras e oxidantes, o que não foi feito neste estudo. Além disso, em condições redutoras o Fe(III) é reduzido para Fe(II), e sua concentração em solução podem aumentar devido à redissolução de óxidos de ferro e/ ou liberação dos complexos formados com a MO (Molinari *et al.*, 2013). Al-Abed e colaboradores avaliaram a influência do Eh na liberação de arsênio a partir de minerais ricos em ferro e observaram que mudanças nos valores de Eh (moderadamente e altamente oxidantes) não afetam significativamente a concentração de ferro e arsênio presente em solução, os autores concluíram que o Eh não é o principal fator responsável pela mobilização/liberação de arsênio nos ambientes.

Figura 18- Influência do potencial redox (Eh) nas concentrações de As(V), Fe(III) e carbono orgânico dissolvido (COD) nas turfa TSA e TSI

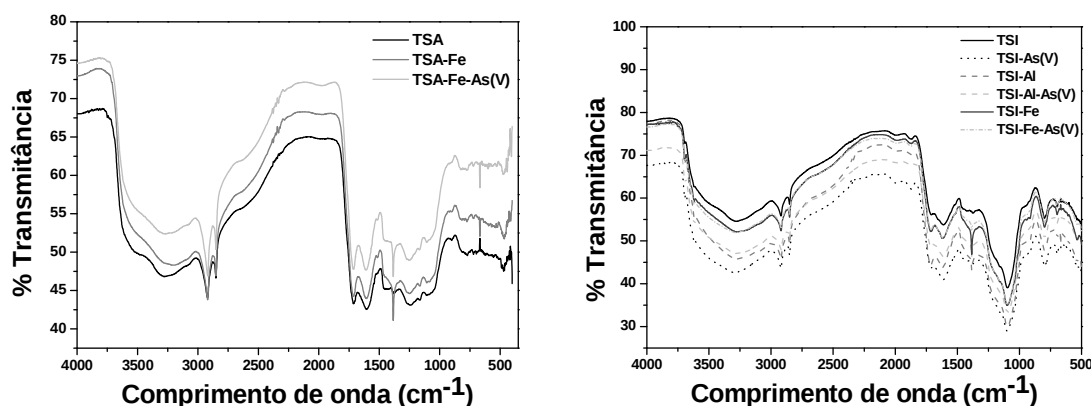


4.2.6 Espectros na região do infravermelho

A Figura 19 mostra os espectros de infravermelhos das diferentes amostras de turfa *in natura* (TSA e TSI) e enriquecida com metais (TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al), antes e após o processo de adsorção da espécie de As(V).

Como características espectrais típicas de amostras ricas em MO, as bandas apresentam-se amplas devido à sobreposição de picos de vibrações individuais. Em geral, os espectros mostraram um pico largo e intenso na região de 3650-3000 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação -OH de grupos carboxílicos, fenólicos e grupos alcoólicos. Em 2910 e 2840 cm^{-1} foi possível observar a presença de dois picos atribuídos ao estiramento -C-H de carbonos alifáticos. Um pico intenso também foi observado em 1600 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos -C=C de anéis aromáticos e estiramentos assimétricos dos grupos -COO⁻. Em 1086 cm^{-1} um pico intenso foi observado apenas nas amostras TSI, indicando a presença de grupamentos Si-O, que representa a presença silicatos nestas amostras.

Figura 19- Espectros de FTIR das amostras de turfa *in natura* e enriquecidas com Al ou Fe antes e após a adsorção da espécie de As(V)

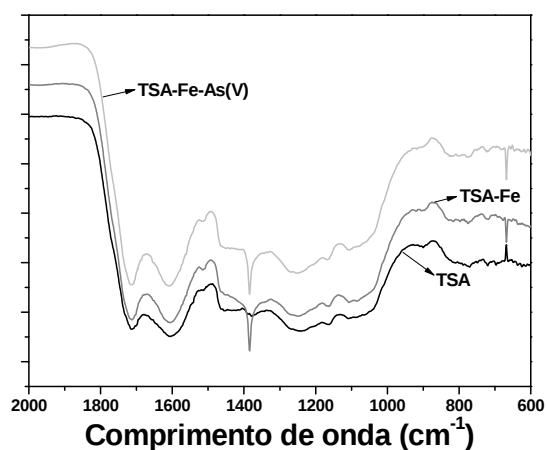


Depois do enriquecimento das amostras de turfa e do processo de adsorção das espécies As(V), espera-se que espectros de infravermelho apresentem deslocamentos e alterações nas intensidades dos principais picos presentes nas amostras de turfa. Após o enriquecimento de metais amostras de turfa, os espectros FTIR apresentam deslocamentos e aumento na intensidade dos picos em cerca de 1600 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , provavelmente

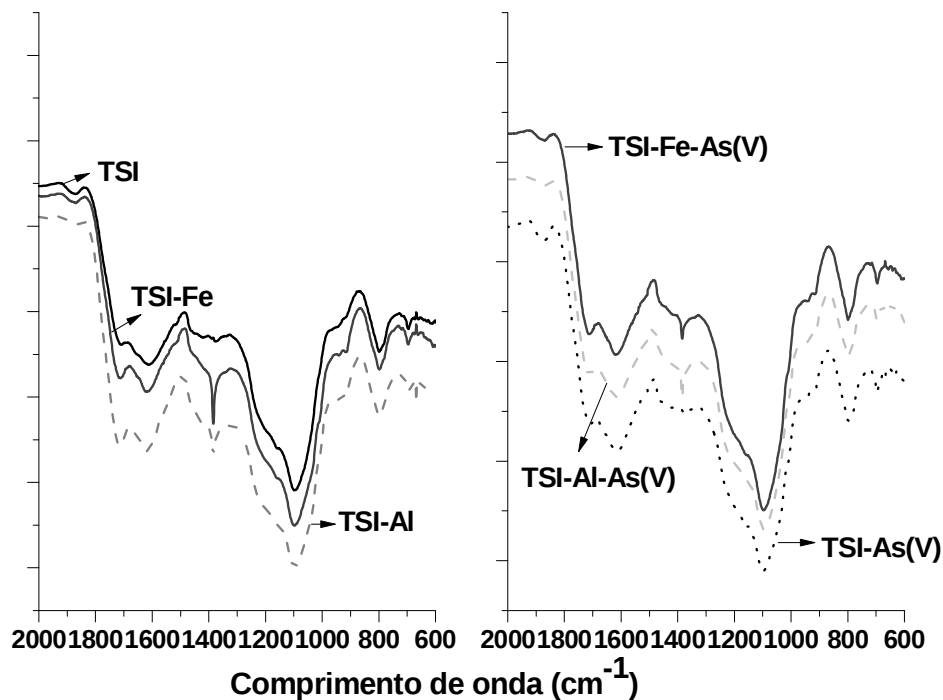
devido a ligação dos metais (Fe e Al) à MO presentes nas turfa (Figura 20a) (Sharma, Ofner e Kappler, 2010).

Figura 20- Alterações nos espectros de FTIR das amostras de turfa *in natura* e enriquecidas com Al ou Fe antes e após a adsorção da espécie As(V): (a) TSA e (b) TSI

(a)



(b)



Alterações nos espectros de FTIR podem ser visualizadas nas amostras de turfa após a adsorção de As(V); deslocamentos na região de 1600 cm^{-1} e alterações na intensidade dos picos em 1380 cm^{-1} em amostras enriquecidas com Fe ou Al (TSA-Fe, TSI-Fe e TSI-Al) podem ser associada à formação de

complexos ternários de turfa-metal e As(V). Curiosamente, o pico em 1380 cm^{-1} não pode ser visto na amostra TSI depois da adsorção de As(V). Um pico por volta de 1870 cm^{-1} também pode ser visto Na amostra TSI-As(V), esta região está associada a estiramento de grupos -C=O , desta forma, o aparecimento deste pico apenas nesta amostra sugere a ligação de As(V) nestes grupos, formando complexos binários (Figura 20b). Os resultados confirmam a ligação de As(V) através de uma ponte formada entre o metal (Fe ou Al) adicionado às amostras de turfa e a MO, formando assim complexos terciários.

4.3 Reações de complexação entre as SHA e arsênio

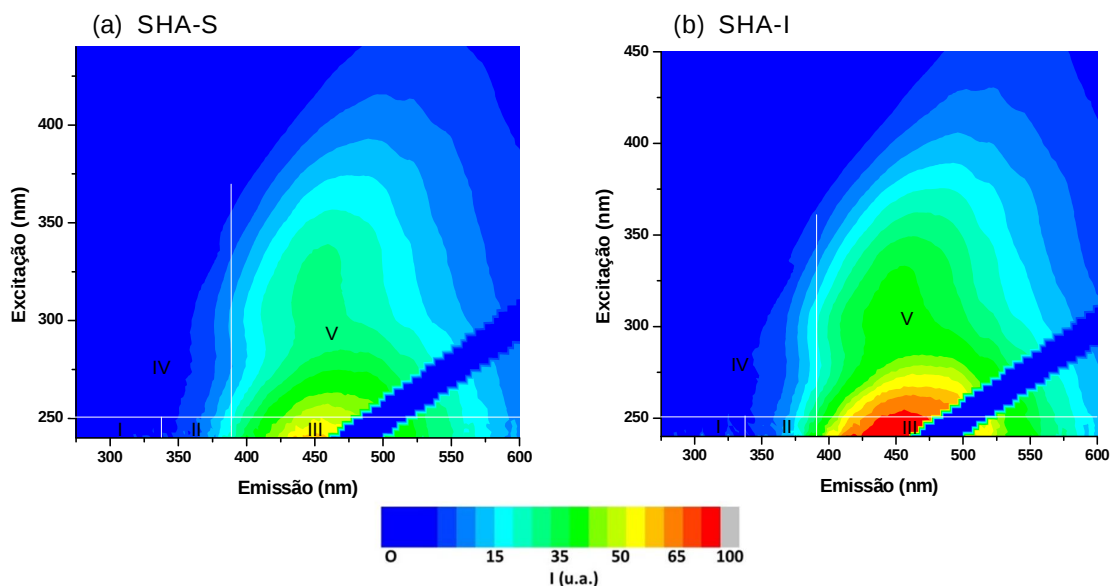
4.3.1 Espectros de fluorescência das soluções de SHA

A espectroscopia de fluorescência é um método simples usado para estudar as propriedades das SH, devido à presença de grupos funcionais como os aromáticos, fenólicos, carboxílicos e quinonas, dentre outros na estrutura das SH, que apresentam alto grau de condensação e fluorescem, além das propriedades redox (Plaza, D'orazio e Senesi, 2005; Mak e Lo, 2011). Como mostrado na Figura 21 as matrizes de emissão e excitação (EEM) das amostras SHA-S e SHA-I foram divididas em cinco regiões. Segundo Chen *et al.*, (2003) as regiões I, II e IV são relacionadas as presença de proteínas com cadeias aromáticas enquanto que as regiões III e V são relacionadas a presença de ácidos fúlvicos e húmicos respectivamente.

Os espectros de ambas as amostras de SHA não mostraram intensidades na região I, no entanto é possível observar baixas intensidades nas regiões III e IV, o que indica um baixo conteúdo de proteínas nas amostras de SHA. Intensidades máximas foram observadas na região III em ambas as amostras de SHA, característicos de ácidos fúlvicos, que quando comparados aos ácidos húmicos apresentam menor massa molecular, maior conteúdo de grupos carboxílicos além de um maior número de sítios de ligação podendo, assim, complexar com mais cátions (Winter *et al.*, 2007; Mak e Lo, 2011; Melo *et al.*, 2012). Comparando os dois espectros é possível

observar que a amostra SHA-I apresentou maiores intensidades na região III, indicando um maior conteúdo de ácidos fúlvicos presente nesta amostra.

Figura 21- Matrizes de emissão e excitação (EEM) para as soluções de SHA-S e SHA-I

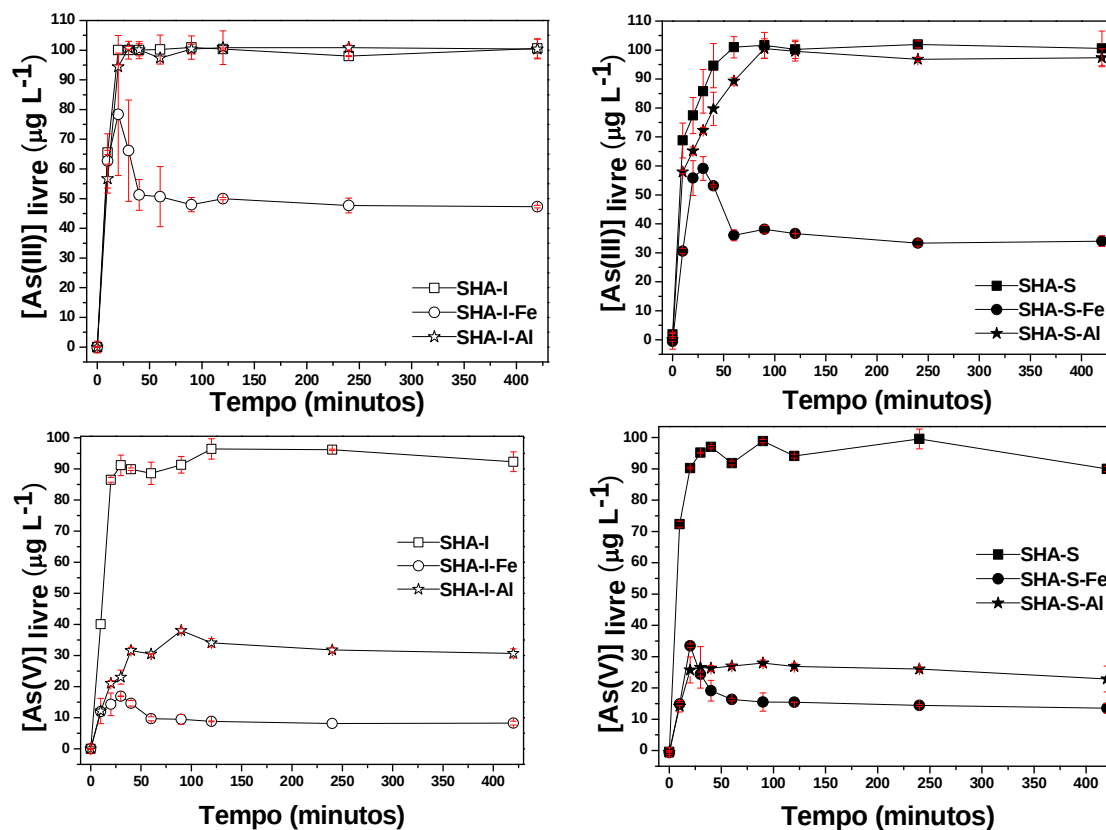


4.3.2 Interações das diferentes espécies arsênio e substâncias húmicas aquáticas: tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio (t_{eq}), tempo mínimo necessário para a formação dos complexos entre as SHA e arsênio, pode variar em função do agente complexante e/ ou ligante. Desta forma, o t_{eq} foi determinado a fim de verificar o tempo mínimo necessário para as reações de complexações entre as SHA e espécies de As(III) e As(V) (Figura 22).

Durante o período de 420 minutos não foram observadas mudanças nas concentrações iniciais de As(III) utilizando as amostras SHA *in natura* (SHA-S e SHA-I) ou as enriquecidas com alumínio (SHA-S-Al e SHA-I-Al) como agentes complexantes. No entanto, utilizando SHA enriquecidas com ferro verificou-se uma redução de cerca de 67 e 55% nas concentrações iniciais de As(III) para os complexantes SHA-S-Fe e SHA-I-Fe respectivamente, sendo necessários cerca de 60 minutos para que as reações de complexação atingissem o equilíbrio.

Figura 22- Tempo de equilíbrio entre íons arsênio ($[\text{As(III)}]$ ou $[\text{As(V)}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$) e SHA *in natura* e enriquecidas com 5 mg de Al ou Fe; pH 7,0 à 25°C e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de SHA



Já para a espécie As(V) observou-se que pequenas concentrações interagiram com as SHA *in natura* avaliadas: $7,5$ e $9,75 \mu\text{g L}^{-1}$ para SHA-I e SHA-S respectivamente. Para as amostras enriquecidas, foi observado um aumento de aproximadamente 60% para as SHA com alumínio (SHA-S-Al e SHA-I-Al) e 75% para as SHA com ferro nos valores das concentrações de As(V) complexadas quando comparadas as SHA-I e SHA-S. O t_{eq} para a formação dos complexos SHA- As(V) , SHA-Al- As(V) e SHA-Fe- As(V) foi de aproximadamente 60 minutos.

Sabe-se que em pH 7,0 As(III) é encontrado em sua forma neutra (As(OH)_3 ou HAsO_2) nos ambientes, enquanto As(V) é presente como espécies aniônicas: H_2AsO_4^- ($\text{pK}_a = 2,3$) e HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_a = 6,8$), assim como a maioria dos sítios ativos das SHA apresentam-se desprotonados em pH 7,0. Desta forma, espera-se uma repulsão de cargas entre os íons As(V) e os sítios disponíveis das SHA, e complexação das espécies As(III) pelos grupos

funcionais das SHA. No entanto, este estudo obteve resultados contraditórios a esta informação, sendo observada ausência de interação entre As(III) e as SHA, e a ligação de espécies As(V) ligados diretamente as SHA via grupos funcionais como os hidroxílicos, fenólicos e carboxílicos. Segundo Buschmann *et al.* (2006), a maior interação das MOD e íons As(V) comparado com as espécies As(III) ocorre em decorrência da elevada carga formal do As(V), além dos adicionais efeitos de quelação e estabilização.

Estudos recentes têm mostrado que a formação de complexos As-MOD (arsênio e matéria orgânica dissolvida) pode ser resultado da associação de arsênio com MOD desde que esta possua grupos funcionais como sulfidrilas e aminas que podem se ligar a arsênio através de troca iônica (Sharma, Ofner e Kappler, 2010; Liu, Fernandez e Cai, 2011). Em adicional, cátions metálicos (Fe, Zr, Ti, Mn e Al) podem desenvolver um importante papel na formação dos complexos As-MOD (Ritter *et al.*, 2006; Liu e Cai, 2010; Mikutta e Kretzschmar, 2011). A partir da baixa interação entre as espécies arsênio (As(III) e As(V)) e as SHA foi possível observar que os valores encontrados em ambas SHA para concentrações de cátions metálicos, assim como as porcentagens de nitrogênio (N) e enxofre (S) (inferiores a 1,0%) (Tabelas 3 e 4, respectivamente) não auxiliaram na formação dos complexos As-SHA. Os elevados valores de As(V) complexados a SHA enriquecidas com alumínio e ferro podem ser justificados pelas interações eletrostáticas entre as cargas positivas das SHA que foram 'homogeneizadas' com íons Al(III) e Fe(III) e as cargas negativas do As(V) em pH 7,0.

4.3.3 Influência do pH

Os mecanismos de complexação de diferentes íons metálicos com SHA são altamente dependentes do pH, já que em pH menor que 7,0, os H⁺ e cátions metálicos tendem a competir pelos sítios de ligação, carregados negativamente, da SHA (Zhou, Yan e Gu, 2005; Limousin *et al.*, 2007). Assim, em altos valores de pH, maiores concentrações de cátions são ligados às SHA. Espécies As(V) são encontradas nos ambientes em formas aniônicas (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻), o que pode causar fortes forças de repulsão entre este e SHA. Desta forma, espera-se que os íons alumínio e ferro,

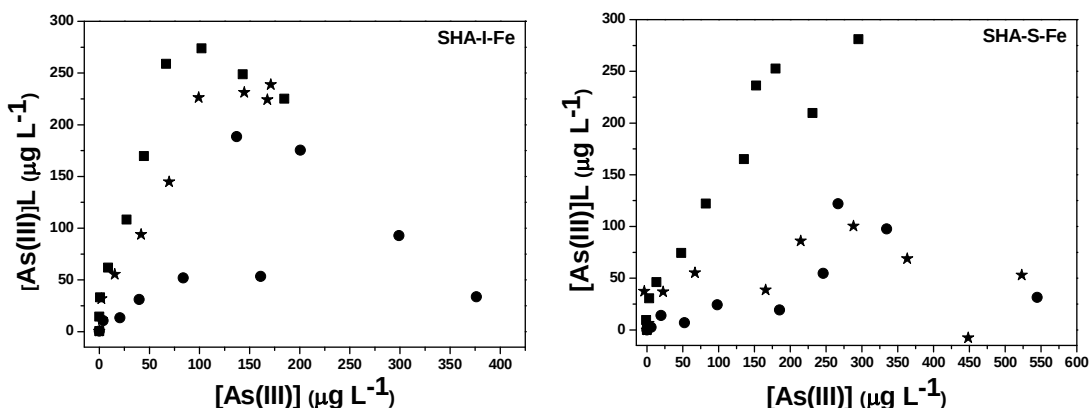
adicionados as SHA auxiliem essas reações diminuindo a repulsão entre as cargas das SHA e dos íons As(V).

Tendo em vista que as melhores interações de As(V) e As(III) foram observadas com as amostras enriquecidas com alumínio e ferro, experimentos para avaliar a concentração máxima de espécies arsênio ligados as SHA, foram feitos com as amostras SHA-S-Fe, SHA-I-Fe, SHA-S-Al e SHA-I-Al em três diferentes valores de pH. Na Figura 23 está apresentado o comportamento dos experimentos de capacidade complexante (CC) para as amostras de SHA enriquecidas com os metais (alumínio e ferro) e os espécies As(III) e As(V) nos valores de pH: 5,0; 7,0 e 9,0. O eixo x ($[As]$) dos gráficos apresentados corresponde à concentração de arsênio livre (As(III) ou As(V)), enquanto o eixo y ($[As]_L$) corresponde à concentração de arsênio ligado aos diferentes agentes complexantes. A partir da inclinação das curvas obtidas é possível estimar o melhor pH para a formação dos complexos As-SHA, ou seja, quanto maior a inclinação, maior é a concentração de espécies de arsênio complexadas por SHA.

Ao comparar a inclinação das curvas para As(III) foi possível observar que as concentrações destas espécies ligadas às amostras SHA-I-Fe e SHA-S-Fe aumentam conforme o aumento do pH, sendo os maiores valores verificados em pH básico (9,0). Em valores de pH abaixo de 9,0 ($pH < 9,0$) As(III) existe predominantemente como uma espécie neutra, e assim mecanismos similares na formação dos complexos podem estar envolvidos até este valor de pH. Desta forma, maiores valores de complexação em torno de pH 7,0 são esperadas, uma vez que os sítios disponíveis das SHA estão desprotonados, e assim mais disponíveis. Em valores de pH superiores a 9,0 o As(III) pode ser encontrado em espécie neutra ou aniônica, assim mais de um mecanismo é predominante na formação dos complexos As(III)-SHA, que além destas diferentes formas envolvem os sítios de ligação das SHA (grupamentos fenólicos, carboxílicos e hidroxílicos) e o metal que foi adicionado no enriquecimento das SHA. A ligação do arsênio as SHA pode ser resultado da associação entre íon metálico (por exemplo, ferro) e SHA, formando os complexos As-Fe-SHA. Desta forma, em valores superiores ou iguais ao pH 9,0 espera-se que maiores concentrações de As(III) sejam

atraídas por SHA-Fe, já que neste valor de pH estas espécies estão negativamente carregadas. Em valores de pH superiores a 5,0, espera-se também a precipitação dos íons férricos, porém devido à elevada interação entre estes e as SHA, através da formação de quelatos, parte das espécies Fe(III) irá formar hidróxidos, e parte permanecerá ligados as SHA, atraindo desta forma as espécies As(III). Melo *et al.* (2014) avaliaram a liberação em água de ferro adsorvido em amostras de turfa com teores de matéria orgânica (MO) superiores a 80%, e observou que baixas concentrações do total de ferro adsorvido na turfa era liberado, comprovando a forte interação entre Fe e MO. Os resultados deste estudo estão de acordo com os já publicados na literatura (Liu e Cai, 2010).

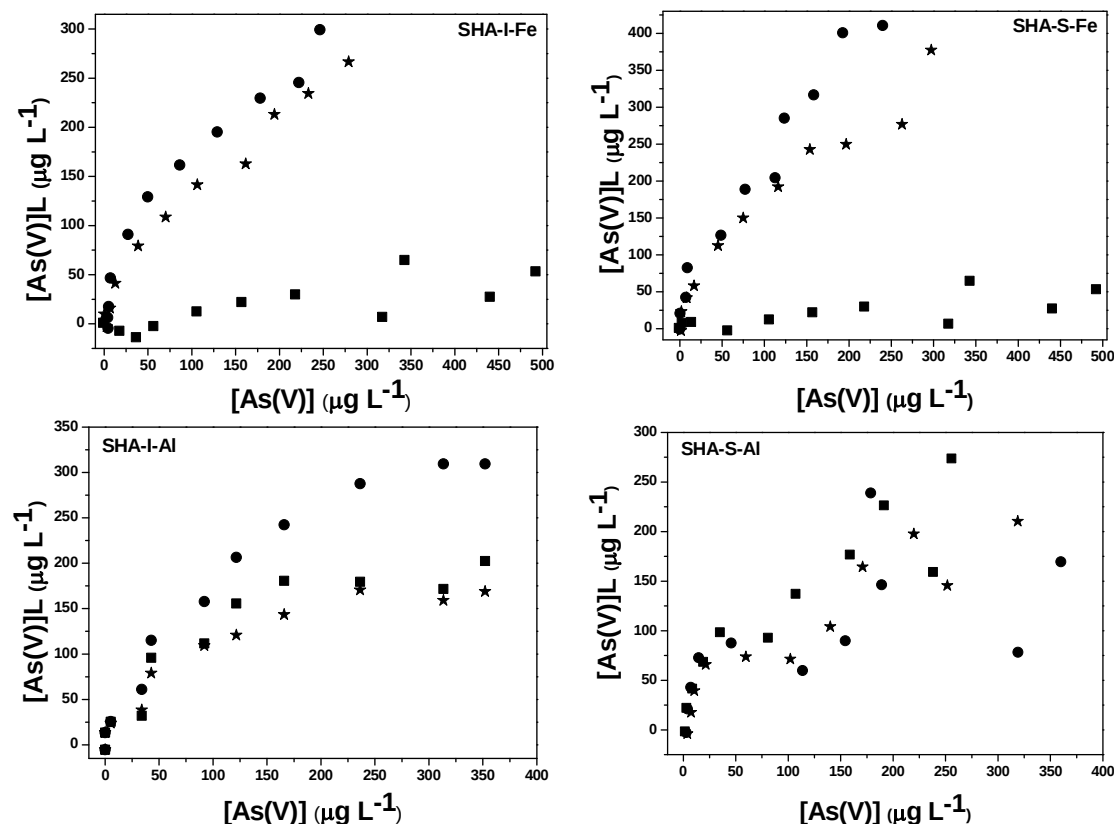
Figura 23- Capacidade complexantes das espécies As(III) por diferentes agentes complexantes nos valores de pH 5,0 (-●-); 7,0 (-★-) e 9,0(-■-), SHA à 50 mg L⁻¹ com 5 mg de Fe(III) e T= 25°C



Para as espécies As(V) foi observado que as complexações em SHA diminuía conforme o aumento do pH, sendo as maiores quantidades de íons As(V) ligadas às SHA (enriquecidas com alumínio e ferro) em pH 5,0. Os íons Al(III) e Fe(III) facilitam as reações de complexação 'construindo pontes' entre As(V) e as SHA, neste sentido, os melhores resultados encontrados em pH levemente ácidos podem ser justificados pela maiores quantidades de alumínio e ferro ligados às SHA, já que em baixos valores de pH os íons Al(III) e Fe(III) tendem a estar menos hidroxilados, e portanto são preferencialmente complexados pelas SHA. Portanto, maiores concentrações de espécies As(V), que por sua vez são íons negativos em valores de pH

acima de 2,0 ($\text{pH} > 2,0$), irão se ligar aos complexos metal-SHA (SHA-Fe ou SHA-Al) através de interações eletrostáticas formando complexos estáveis (Figura 24).

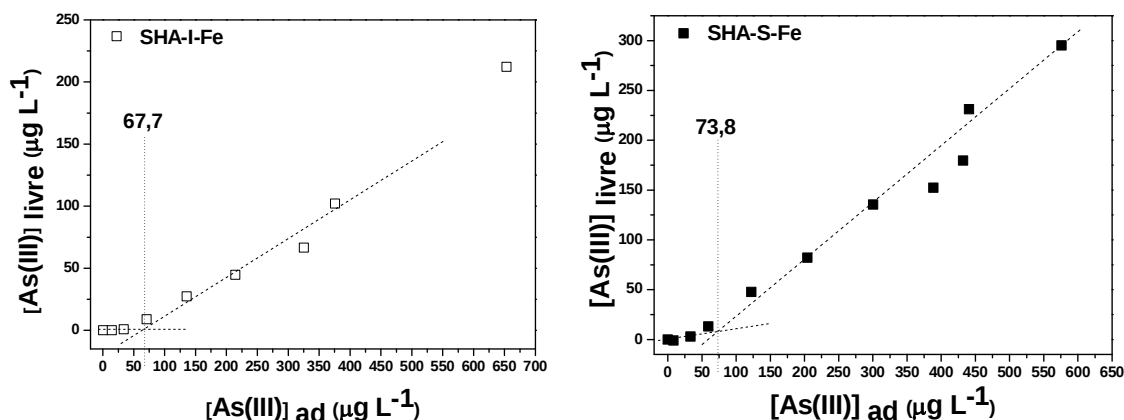
Figura 24- Capacidade complexante das espécies As(V) por diferentes agentes complexantes nos valores de pH 5,0 (-●-); 7,0 (-★-) e 9,0(-■-), SHA à 50 mg L⁻¹ com 5 mg de Al(III) ou Fe(III) e T= 25°C



4.3.4 Capacidade complexante (CC)

Uma vez verificado o melhor valor de pH para as reações entre arsênio e SHA, o método de regressão de duas retas foi usado para estimar a concentração de As-SHA (Romão *et al.*, 2003). A Figura 25 mostra curvas típicas para determinação da CC, onde os eixos x dos gráficos correspondem às quantidades de arsênio que foram adicionadas durante os experimentos, e os eixos y às concentrações de arsênio livre, ou seja, as quantidades de arsênio que não foram complexadas pelas SHA. Nos gráficos observa-se a formação de duas retas diferentes, e a partir da intersecção destas é possível estimar a concentração de arsênio complexado pelas SHA.

Figura 25- Curva típica para determinação da capacidade complexante de espécies As(III) por SHA-Fe em pH 9,0, SHA-Fe à 50 mg L⁻¹ com 5 mg de Fe. T= 25°C

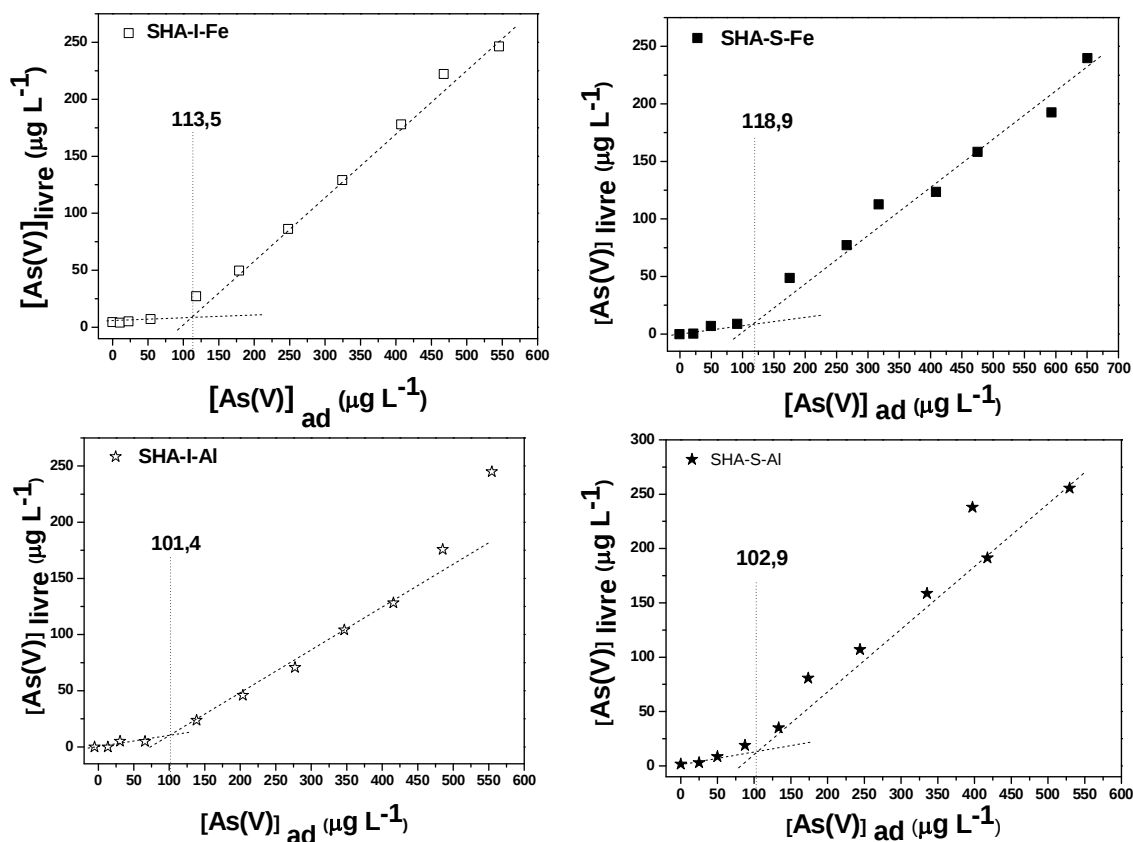


As quantidades de As(III) complexadas por SHA-I-Fe e SHA-S-Fe foram 67,7 e 73,8 µg L⁻¹ respectivamente. Valores estes inferiores aos encontrados por Liu, Fernandes e Cai (2011), que avaliaram a complexação de As(III) por ácidos húmicos na presença de íons férrico.

Maiores quantidades de íons As(V) foram complexados pelas diferentes SHA comparadas a espécie As(III). A ordem crescente das quantidades de As(V) ligadas as SHA enriquecidas com alumínio e ferro foi: SHA-I-Al < SHA-S-Al < SHA-I-Fe < SHA-S-Fe. Sendo, portanto, as maiores interações observadas nas amostras enriquecidas com ferro, o que era esperado devido à elevada afinidade entre ferro e arsênio relatada na literatura (Figura 26).

As proximidades encontradas nos valores de arsênio (As(III) ou As(V)) ligado às SHA podem ser justificadas pela grande similaridade na constituição química das duas amostras de SHA em estudo. Os valores ligeiramente superiores obtidos para as amostras SHA-S podem ser devido às pequenas diferenças (maiores teores) nos valores de porcentagens de grupamentos éteres, hidroxílicos e aromáticos, grupamentos estes responsáveis ligação do arsênio as SHA, em junção com o teor de aromaticidade desta amostra (Tabela 5).

Figura 26- Curva típica para determinação da capacidade complexante de espécies As(V) por SHA-Fe e SHA-Al em pH 7,0, SHA à 50 mg L⁻¹ com 5 mg de Fe ou Al. T= 25°C

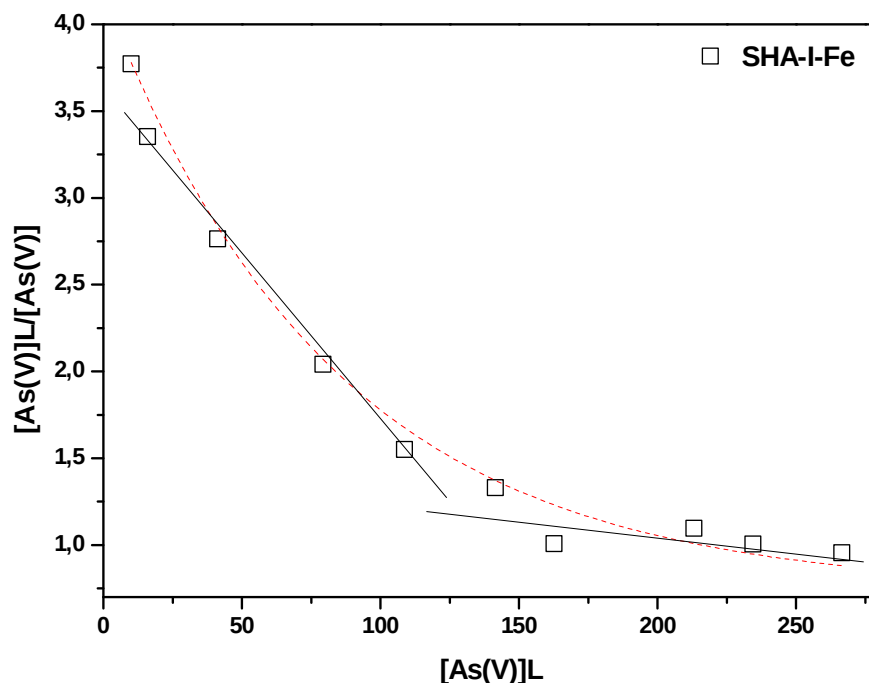


A capacidade complexante (CC) foi determinada através da razão entre a concentração de As-SHA pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras (Tabela 10). Os valores determinados para as CC entre As(V) e as SHA-Fe/SHA-Al foram próximos aos descritos por Sharma, Ofner e Kappler (2010), que relataram valores entre 3,5-8 mg de As(V) g⁻¹ de COT. Já os valores determinados para a espécie As(III) foram inferiores ao reportados por Liu e Cai (2010). A diferença observada pode ser justificada pelas diferentes quantidades de íons metálicos presentes nas SHA.

Foram também estimados os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados conforme método proposto por Scatchard. A Figura 27 mostra o gráfico obtido para o modelo de Scatchard para os dados das reações de complexação de As(V), onde é possível observar a formação de uma curva côncava, evidência de que os sítios de ligação presentes nas SHA-M que complexam as espécies de arsênio podem ser divididos em dois grupos. Um destes grupos consiste em sítios de ligação com alta

estabilidade, enquanto o outro corresponde a sítios de complexação de menor estabilidade. Segundo Liu, Fernandes e Cai (2011) o grupo de maior estabilidade geralmente possui uma menor concentração de As-SHA quando comparado ao de menor estabilidade.

Figura 27- Modelo de Scatchard para a amostra SHA-I-Fe e a espécie As(V) usado para estimar as constantes de estabilidades das reações de complexação



Foi possível distinguir duas retas diferentes na curva, onde as constantes de estabilidades (K_1 e K_2) foram determinadas através dos coeficientes angulares de cada uma. Os valores das K_1 e K_2 obtidos para cada reação de complexação podem ser visualizados na Tabela 10. Os valores determinados para $\log K$ das reações de complexação As-M-SHA estão de acordo com as faixas já observadas na literatura (Warwick, Inam e Evans, 2005; Ritter *et al.*, 2006; Liu, Fernandez e Cai, 2011). Os valores de $\log K$ foram similares entre si para os diferentes agentes complexantes, tanto para as espécies As(III) quanto para As(V), não mostrando diferença entre SHA-Al ou SHA-Fe. Os valores de $\log K$ para As(III) e As(V) foram menores aos obtidos para metais cobre (9,1), ferro (11,4) e zinco (12,0) avaliados por Ghatak *et al.* (2004) durante reações de complexação com SH.

Segundo Mandal *et al.* (2013), metais formam complexos mais estáveis que metaloides, por exemplo, arsênio e antimônio.

Tabela 10- Valores das capacidades complexantes e constantes de estabilidade das SHA enriquecidas com Fe ou Al e espécies As(III) e As(V)

	COD† (mg L ⁻¹)	CC† (mg de As g ⁻¹ de C)		CC† (μmol de As g ⁻¹ de C)		Log K† As(III)		Log K† As(V)	
		As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂
SHA-I-Al	18,7	5,4	nc†	72,3	nc†	nc†	nc†	1,5	2,1
SHA-S-Al	19,7	5,2	nc†	69,6	nc†	nc†	nc†	1,4	3,9
SHA-I-Fe	18,7	6,1	3,6	80,9	48,1	3,4	2,7	1,4	2,6
SHA-S-Fe	19,7	6,0	3,7	80,5	49,9	2,4	4,7	1,8	2,1

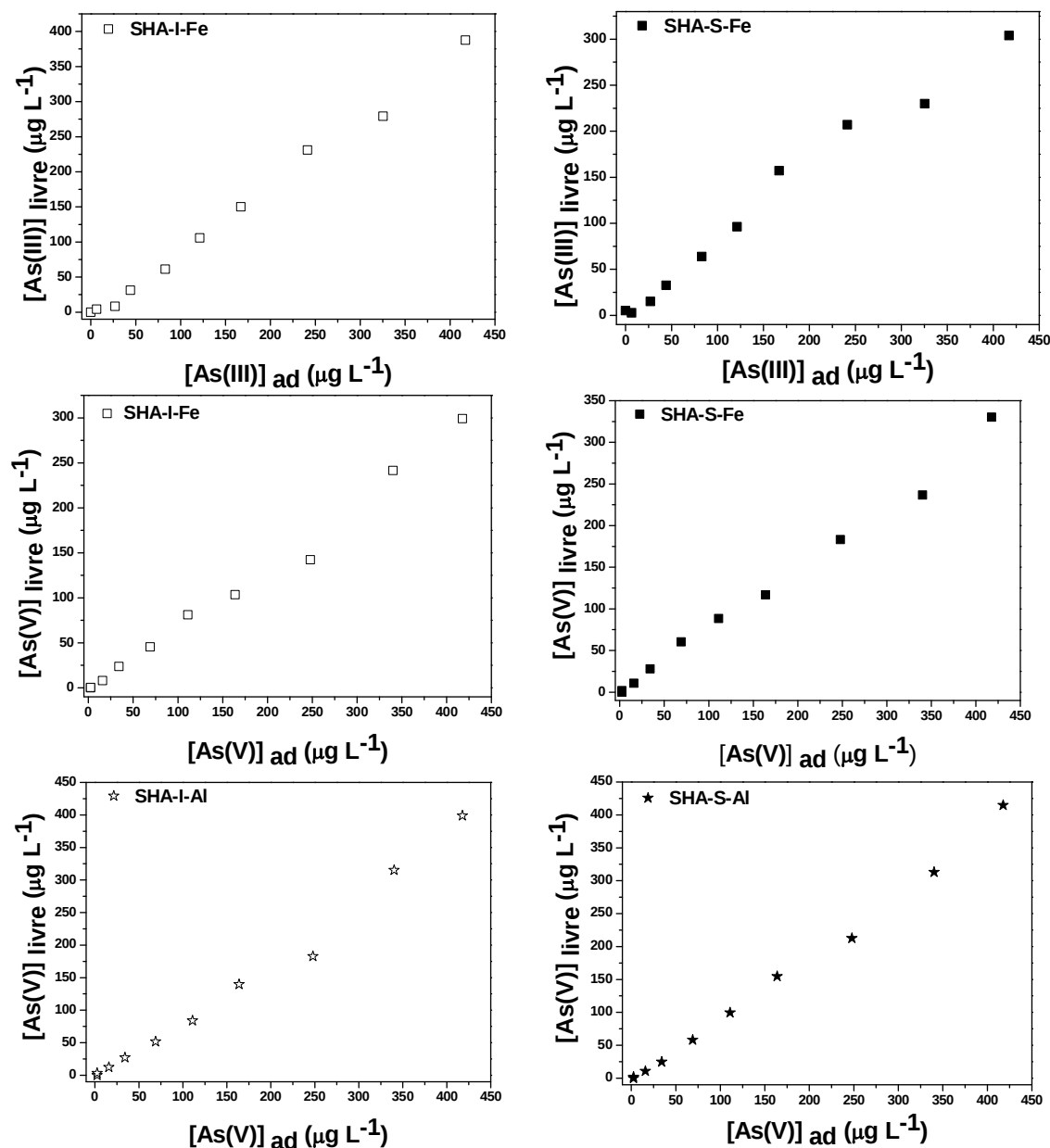
†COD = carbono orgânico dissolvido; K= constante de estabilidade; nc= não complexa; CC = capacidade complexante.

4.3.5 Dependência dos cátions metálicos na formação dos complexos: As-SHA

Com o intuito de verificar a importância do alumínio e ferro nas reações de complexação do arsênio pelas SHA, e visando sempre adaptar os ensaios trabalhando com valores menores de concentração de metais, assim como as encontradas nos ambientes, ensaios utilizando SHA-Al e SHA-Fe enriquecidas com 0,5 mg de Al/Fe (10 mg de metal g⁻¹ de SHA) foram feitos a fim de observar a influência dos metais nas reações de complexação das SHA com arsênio (Figura 28).

Não foi possível observar a formação de dois segmentos lineares, não permitindo a determinação da capacidade complexante das diferentes espécies arsênio por SHA enriquecidas com ferro e alumínio. Os resultados evidenciam, mais uma vez a forte dependência de cátions metálicos nas ligações de arsênio e SHA.

Figura 28- Curvas típicas para determinação da capacidade complexante de arsênio por SHA com 0,5 mg de Al ou Fe



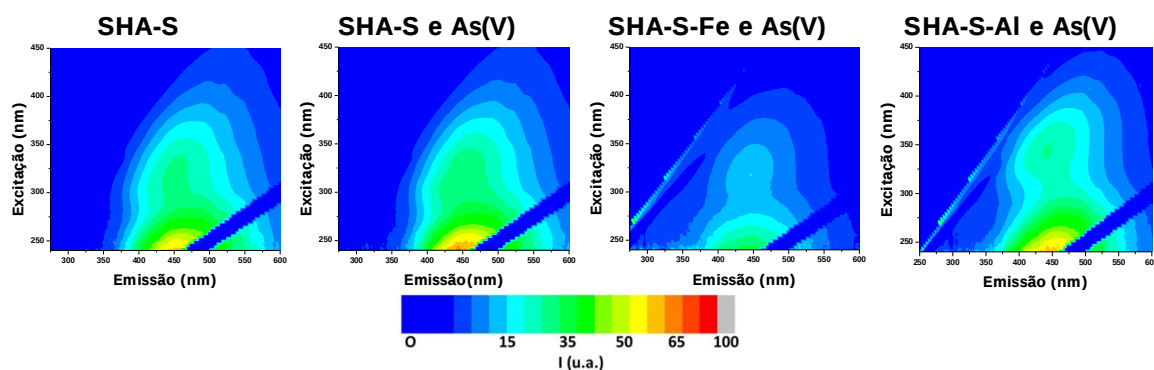
Estudos recentes vêm mostrando que íons metálicos podem influenciar negativamente a ligação de arsênio à SH, pois ao adicionar o metal às reações de complexação, estes competem ativamente com arsênio pelos sítios de ligação dos ácidos húmicos e fúlvicos presente nas SH (Buschmann *et al.*, 2006). No entanto, ao reagir este cátion anteriormente com as SHA, e esperar pelo equilíbrio das reações, o que se percebe é um efeito bastante positivo nestas reações. Os íons metálicos intermediam a

ligação, servindo de pontes entre as espécies H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} e a MO, aumentando dessa forma, a concentração de espécies arsênio complexadas por SHA, resultantes de um maior número de sítios ligantes providenciados pela junção de cátions metálicos e SHA. Mikutta e Kretzschmar (2011), investigando a ligação de As(V) em SH na presença de Fe(III) por meio de EXAFS, observaram que os íons As(V) são ligados às SHA por formação de complexos ternários com o Fe(III), onde este metal intermedia a ligação dos sítios ativos das SHA (grupos fenólicos, carboxílicos e hidroxílicos) e o arsenato, o que também foi observado por Sharma, Ofner e Kappler (2010) através de ATR-FTIR.

4.3.6 Possíveis mecanismos de ligação

Além da espectroscopia de fluorescência ser usada para estudar as propriedades das SH, também é amplamente aplicada para observar os mecanismos de interação entre estas e compostos inorgânicos. Mudanças na intensidade de fluorescência assim como o deslocamento nos comprimentos de onda podem indicar ligações de íons as SHA e/ou mudanças nos estados redox das SH. Com o objetivo de entender melhor as interações que podem estar ocorrendo entre as SHA, As(V) e ferro/alumínio, as amostras foram submetidas à análise de fluorescência (Figura 29).

Figura 29- Matrizes de emissão e excitação (EEM) para as soluções de SHA-S e SHA-S-As(V), SHA-S-Fe-As(V), SHA-S-Al-As(V) à pH 5,0 após 1h de reação



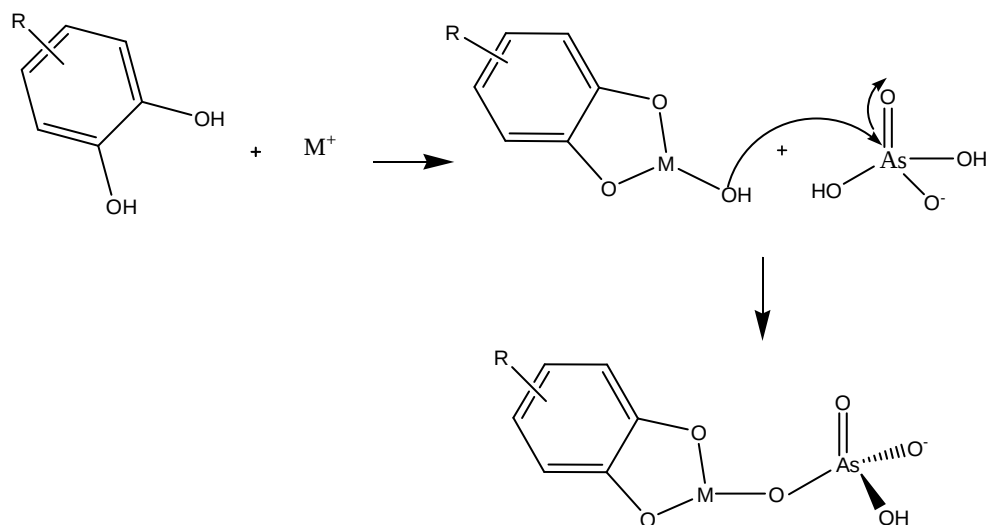
Ao comparar os espectros obtidos para a solução de SHA-S com os das SHA-S *in natura* e enriquecidas com os metais após a reação com a espécie As(V), observou-se diferenças nas intensidades de fluorescência das regiões

referentes aos ácidos húmicos e fúlvicos. No espectro para a amostra SHA-As(V) verificou-se pequenas diferenças nas intensidades nos comprimentos de emissão, para um mesmo comprimento de onda de excitação ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} \sim 250/>450$ e $\lambda_{ex}/\lambda_{em} >280/>380$), evidenciando alterações na estrutura dos ácidos fúlvicos e húmicos quando na presença de As(V). Para o espectro SHA-S-Fe-As(V) foi possível verificar uma grande redução nas intensidades nas regiões $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \sim 250/>450$ e $\lambda_{ex}/\lambda_{em} >280/>380$. Já o espectro da SHA-S-Al-As(V) mostrou pequenos deslocamento e reduções nas regiões de intensidade de fluorescência. O pico mais intenso em $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 250/450$ foi o mesmo antes e depois das reações de complexação na presença de ferro ou alumínio, o que mostra a não ocorrência de reações redox nas SHA-S.

Os resultados evidenciam a ligação do As(V) às SHA, as maiores alterações nos espectros de fluorescência observadas para as SHA enriquecidas com metais indicam maiores concentrações de arsênio complexadas por estas amostras.

Uma das vias da reação do arsênio e as SHA enriquecidas com ferro ou alumínio é através do ataque nucleofílico do grupo hidroxílico ligado ao metal (Fe(III) ou Al(III)) no quelato SHA-M ou no arsênio. Porém, essa reação só ocorre após a ligação dos metais aos grupos carboxílicos e fenólicos presentes nas SHA e estabilização do complexo formado (Figura 30). A reação também pode ocorrer por interações eletrostáticas, onde as cargas negativas das espécies As(V) ou As(III) serão atraídas pelos grupos SHA-M carregados positivamente, seguidos pela formação de uma forte ligação entre o metal e o arsênio.

Figura 30- Mecanismo proposto para a complexação entre SHA enriquecidas com metais e espécies As(V)



4.3.7 Influência do potencial redox (Eh) nas reações de complexação de arsênio por SHA

A fim de avaliar a influência do Eh nas reações de complexação de arsênio por SHA-Fe/SHA-Al, experimentos utilizando espécies As(V) e a amostra SHA-S *in natura* ou enriquecida com alumínio ou ferro foram feitos sob fluxo constante de N₂ e O₂ durante 8 horas. A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para analisar os efeitos provocados nas reações de complexação entre as SHA e As(V) durante a oscilação das condições redox. A partir das Figuras 31 e 32 é possível observar o efeito causado pela diferença de Eh. Nos ensaios sob fluxo de N₂, onde a variação de Eh foi de 227 < Eh < 64 (condições levemente oxidantes), é possível observar grandes alterações nas intensidades e deslocamento das regiões nos espectros de fluorescência, que por sua vez são correspondentes aos ácidos fúlvicos e húmicos: $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} \sim 250/>450$ e $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} >280/>380$ respectivamente, que por sua vez são responsáveis pelas ligações dos cátions metálicos e/ou arsênio às SHA. Alterações nestas regiões também foram observadas nos ensaios sob fluxo de O₂ (98 < Eh < 481). Para melhor observar os efeitos causados pela oscilação das condições redox, os dados obtidos foram plotados em modo emissão com comprimento de onda fixo em 250 e 350 nm (Figura 33).

Figura 31- EEM para as amostras SHA-S e As(V), SHA-S-Fe e As(V), SHA-S-Al e As(V) sob o fluxo de N₂

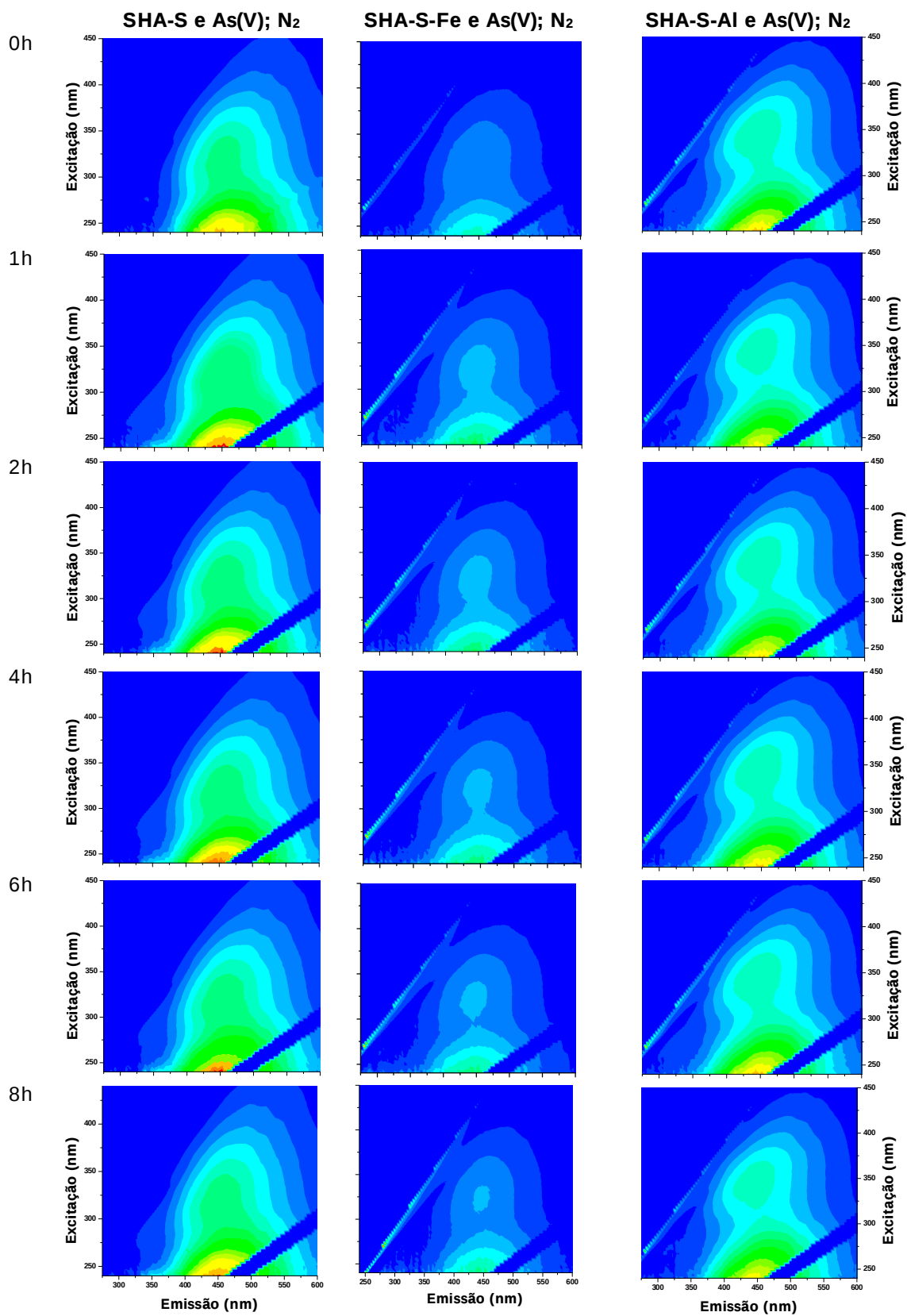


Figura 32- EEM para as amostras SHA-S e As(V), SHA-S-Fe e As(V), SHA-S-Al e As(V) sob o fluxo de O₂

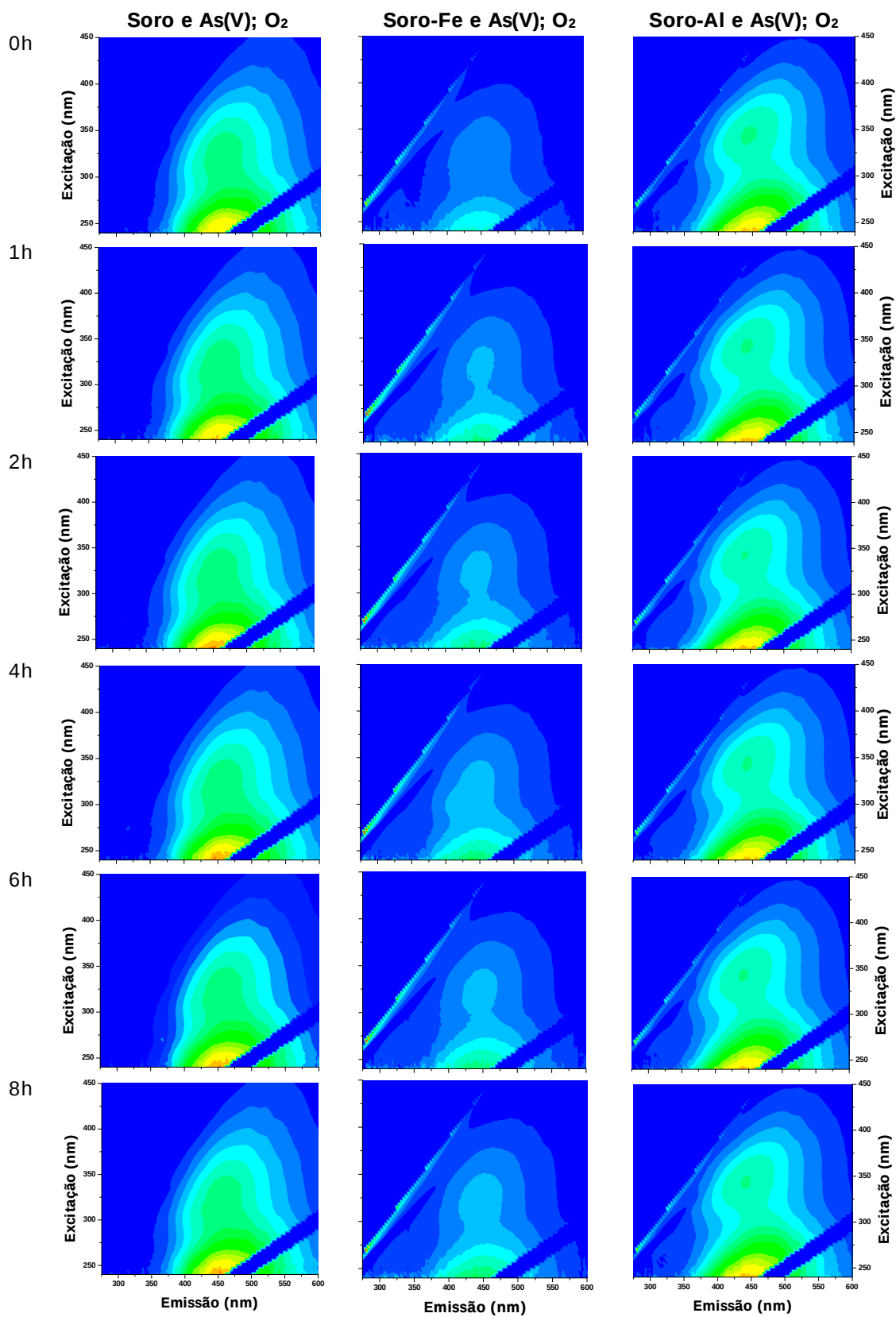
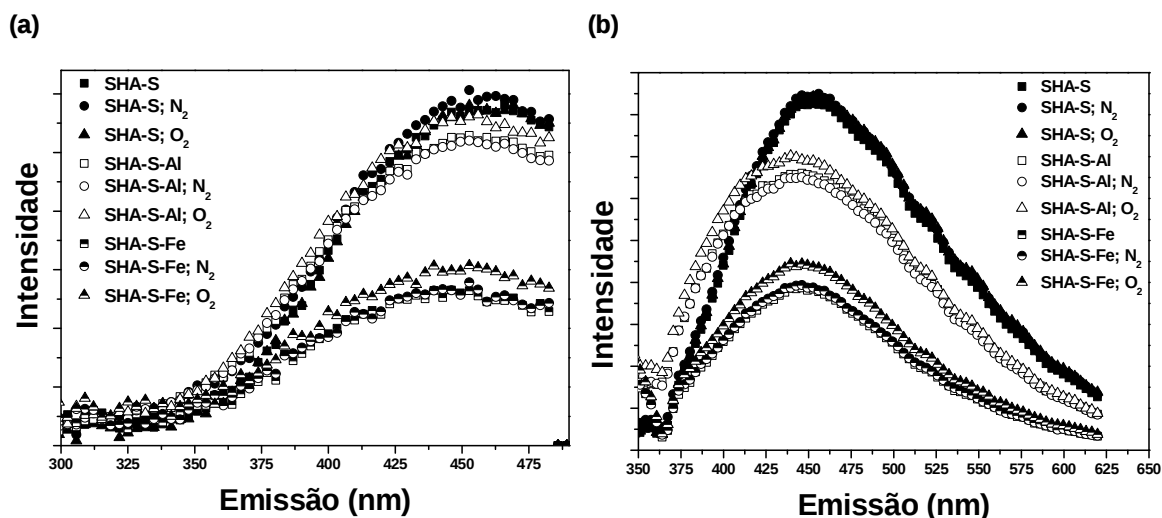


Figura 33- Espectros de fluorescência em modo emissão das amostras de SHA-S *in natura* ou enriquecidas com Al(III) ou Fe(III) sob fluxo de N₂ ou O₂ (a) λ_{exc} fixo em 250 nm (b) λ_{exc} fixo em 325 nm



A partir da Figura 33 foi possível observar maiores alterações nas intensidades de fluorescência (λ_{exc} fixo em 250 e 325 nm) nas amostras de SHA-S-Al ou SHA-S-Fe durante o fluxo de O₂, assim como pequenos deslocamentos para as amostras enriquecidas com alumínio. É possível verificar também pequenas reduções nas intensidades nas amostras quando N₂ foi purgado constantemente nos microcosmos. Essas alterações indicam que a oscilação do Eh altera as complexações das espécies As(V) por SHA, e que estas são mais pronunciadas nas SHA enriquecidas com metais. Menores intensidades em condições levemente oxidantes ($64 < Eh < 227$), indicam a redução da espécie As(V) à As(III), que por sua vez apresenta maior mobilidade e melhor afinidade com SHA *in natura* ou enriquecidas com os metais, como visto nos estudos anteriores. Enquanto que as maiores intensidades de fluorescência observadas em condições oxidantes, indicam maiores valores de espécies As(V) ligadas as SHA. Além disso, as concentrações de arsênio livre são dependentes das concentrações de ferro ligadas as SHA, estes íons reduzem e são liberados em solução com a diminuição nos valores de Eh (Molinari *et al.*, 2013).

5 CONCLUSÃO

A interação entre arsênio e MO foi avaliada através de ensaios de adsorção utilizando amostras de turfa e SHA *in natura* e enriquecidas com Al(III) ou Fe(III). As amostras de turfa apresentaram composição química diversificada quanto aos teores de matéria orgânica, estrutura química e grau de humificação, resultando em diferenças nos valores de capacidade adsortiva de diferentes espécies de arsênio. Não foram observadas interações entre As(III) e as turfa *in natura* e enriquecidas com Al(III), no entanto pequenas quantidades desta espécie foram retidas quando TSI-Fe foi usado como adsorvente. Para a espécie As(V) apenas não foram observadas interações quando a amostra TSA foi utilizada, sendo que os demais adsorventes apresentaram valores de capacidade adsortiva que variaram de 20-53 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os processos de adsorção de arsênio em turfa mostraram-se altamente dependentes do pH. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção de As(V) seguiram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem considerando, portanto, que a velocidade dos processos de adsorção é dependente da espécie adsorvida e do material adsorvente. O modelo de Freundlich descreveu o processo de adsorções das amostras de turfa e As(V), sugerindo que as amostras de turfa possuem uma superfície heterogênea com sítios de ligação não equivalentes. Maiores valores de capacidade adsortiva de As(V) foram observadas quando turfa enriquecida com Fe(III) foi utilizada como adsorvente, evidenciando a forte afinidade entre arsênio e ferro. Os experimentos de dessorção usando turfa previamente contaminadas com arsênio mostraram aproximadamente 70% do As(V) fica retido nas amostras de turfa *in natura* ou enriquecidas com Fe(III) sendo, portanto efetivas na remoção de arsênio. Os experimentos de adsorção de As(V), com purga de N_2 ou O_2 mostraram que a oscilação do Eh não afeta a adsorção de As(V) nas amostras de turfa. Os espectros de FTIR indicaram a formação de complexos binários e ternários complexos entre as amostras de turfa e espécies As(V).

Os estudos utilizando as SHA mostraram ausência de interação entre As(III) e SHA *in natura* quanto àquelas enriquecidas com Al(III). Já a espécie As(V) pode ligar-se, em pequenas concentrações (aproximadamente 6% da

concentração inicial), diretamente nas SHA *in natura*, como também por formação de complexos ternários com Al/Fe e as SHA. A presença dos metais aumentou significativamente os valores das quantidades de arsênio complexados as SHA, mostrando a dependência dos cátions na formação dos complexos entre SHA. Os resultados mostraram que a complexação de As(V) decresce com o aumento do pH, enquanto a complexação de As(III) aumenta conforme aumento do pH. Os valores da capacidade complexante para As(III) foram de 3,6 mg g⁻¹ de C (48 μmol g⁻¹ de C), enquanto para As(V) variam de 5,2-6,1 mg g⁻¹ de C (69-81 μmol g⁻¹ de C). A influência dos cátions Al(III) e Fe(III) nas interações de As e SHA foi confirmada em baixas concentrações dos cátions e a partir dos espectros de fluorescência. Os estudos variando o Eh nas reações de complexação das espécies As por SHA mostraram alterações nos espectros de fluorescência.

Este estudo possibilitou compreender melhor os processos de interação das espécies arsênio com a matéria orgânica presente em turfa e SHA, além do comportamento deste elemento na presença de ferro e alumínio. Em geral, os resultados mostraram que o teor de matéria orgânica e a composição química da mesma interferem na mobilidade/disponibilidade do arsênio nos ambientes aquáticos ou terrestres. No entanto, a presença de ferro/alumínio tende minimizar essa mobilidade, pois, cátions metálicos agem como pontes entre o arsênio e os grupos funcionais presentes nas amostras de turfa ou SHA, formando complexos ternários. Os resultados obtidos neste estudo apresentam grandes implicações ambientais, já que matéria orgânica, ferro e alumínio são disponíveis nos ambientes desempenhando, dessa forma, um papel importante no ciclo biogeoquímico arsênio.

REFERÊNCIAS

- AL-ABED, S. R.; JEGADEESAN, G.; PURANDARE, J.; ALLEN, D. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: influence of pH and redox potential. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 775-782, Jan. 2007.
- AL-FAQIH, L.; JOHNSON, P. D.; ALLEN, S. J. Evaluation of a new peat-based sorbent for metals capture. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1394-1402, Mar. 2008.
- ALBERS, C. N.; BANTA, G. T.; JACOBSEN, O. S.; HANSEN, P. E. Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 4, p. 693-705, Aug. 2008.
- ANSONE, L.; KLAVINS, M.; EGLITE, L. Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 988-1000, June 2013.
- BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G.; PENG, X.; VASSALLO, A. M.; WILSON, M. A. Aspects of the chemical-structure of soil organic materials as revealed by solid-state C-13 NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, v. 16, n. 1, p. 1-42, 1992.
- BANERJEE, K.; AMY, G. L.; PREVOST, M.; NOUR, S.; JEKEL, M.; GALLAGHER, P. M.; BLUMENSCHNIG, C. D. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3371-3378, July 2008.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRAO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Arsenic speciation - a review. **Quimica Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, jan./fev. 2000.
- BATISTA, A. P. S.; ROMAO, L. P. C.; ARGUELHO, M. L. P. M.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A.; ROSA, A. H. Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2/3, p. 517-523, Apr. 2009.
- BECKER, E. D. **High resolution NMR**: theory and chemical applications. San Diego: Academic Press, 2000. 417 p.
- BEN ISSA, N.; RAJAKOVIC-OGNJANOVIC, V. N.; MARINKOVIC, A. D.; RAJAKOVIC, L. V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 191-198, Nov. 2011.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. **Environmental Geology**, v. 44, n. 1, p. 39-52, May 2003.

BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C. de; CUNHA, B. B.; OLIVEIRA, L. K. de; GOVEIA, D.; ROCHA, J. C.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Characterization of the interactions between endocrine disruptors and aquatic humic substances from tropical rivers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1103-1110, 2011.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loading by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, n. 5, p. 660-669, Nov. 2001.

BURTON, E. D.; JOHNSTON, S. G.; PLANER-FRIEDRICH, B. Coupling of arsenic mobility to sulfur transformations during microbial sulfate reduction in the presence and absence of humic acid. **Chemical Geology**, v. 343, p. 12-24, Apr. 2013.

BUSCHMANN, J.; KAPPELER, A.; LINDAUER, U.; KISTLER, D.; BERG, M.; SIGG, L. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: influence of pH, type of humic acid, and aluminum. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 19, p. 6015-6020, Oct. 2006.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. Fluorescence excitation- emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 24, p. 5701-5710, 2003.

CHRISTENSEN, J. B.; CHRISTENSEN, T. H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3743-3754, Oct. 2000.

CIARDELLI, M. C.; XU, H. F.; SAHAI, N. Role of Fe(II), phosphate, silicate, sulfate, and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in synthetic and natural groundwater. **Water Research**, v. 42, n. 3, p. 615-624, Feb. 2008.

DOUSOVA, B.; BUZEK, F.; ROTHWELL, J.; KREJCOVA, S.; LHOTKA, M. Adsorption behavior of arsenic relating to different natural solids: soils, stream sediments and peats. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 456-461, Sept. 2012.

FATMI, Z. ; AZAM, I.; AHMED, F.; KAZI, A.; GILL, A. B.; KADIR, M. M.; AHMED, M.; ARA, N.; JANJUA, N. Z. Health burden of skin lesions at low arsenic exposure through groundwater in Pakistan. Is river the source? **Environmental Research**, v. 109, n. 5, p. 575-581, July 2009.

FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. **Journal of Molecular Structure**, v. 971, n. 1/3, p. 33-38, May 2010.

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGELICA, M. S. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 29, n. 2, p. 109-118, Apr. 2007.

FLORA, S. J. S.; PACHAURI, V.; MITTAL, M.; KUMAR, D. Interactive effect of arsenic and fluoride on cardio-respiratory disorders in male rats: possible role of reactive oxygen species. **Biometals**, v. 24, n. 4, p. 615-628, Aug. 2011.

GALLEGOS-GARCIA, M.; RAMIREZ-MUNIZ, K.; SONG, S. X. Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 33, n. 5, p. 301-315, 2012.

GHATAK, H.; MUKHOPADHYAY, S. K.; BISWAS, H.; SEN, S.; SEN, B. K.; JANA, T. K. Interaction of Cu(II) and Fe(II) with mangal humic substances studied by synchronous fluorescence spectroscopy and potentiometric titration. **Wetlands Ecology and Management**, v. 12, n. 3, p.145-155, 2004.

GILES, D. E.; MOHAPATRA, M.; ISSA, T. B.; ANAND, S.; SINGH, P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 12, p. 3011-3022, Dec. 2011.

GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; ANTUNES, M.; ADAMATTI, D. S.; FERNANDES, A. N.; BARISON, A.; SILVA, C. W. P. da; GUEGAN, R.; MOTELICA-HEINO, M.; SIERRA, M. M. D. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n. 1/3, p. 111-119, Sept. 2010.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 234, n. 1, p. 204-216, Feb. 2001.

GOLDING, C. J.; SMERNIK, R. J.; BIRCH, G. F. Characterisation of sedimentary organic matter from three south-eastern Australian estuaries using solid-state C-13-NMR techniques. **Marine and Freshwater Research**, v. 55, n. 3, p. 285-293, 2004.

GONDAR, D.; LOPEZ, R.; FIOL, S.; ANTELO, J. M.; ARCE, F. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. **Geoderma**, v. 126, n. 3/4, p. 367-374, June 2005.

GONDAR, D.; IGLESIAS, A.; LOPEZ, R.; FIOL, S.; ANTELO, J. M.; ARCE, F. Copper binding by peat fulvic and humic acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog. **Chemosphere**, v. 63, n. 1, p. 82-88, Mar. 2006.

GRAFE, M.; EICK, M. J.; GROSSL, P. R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 6, p. 1680-1687, Nov./Dec. 2001.

GUO, H. M.; REN, Y.; LIU, Q.; ZHAO, K.; LI, Y. Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: mechanism and application. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 2, p. 1009-1016, Jan. 2013.

GUPTA, U. C.; GUPTA, S. C. Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: Implications for management. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 29, n. 11/14, p. 1491-1522, 1998.

HAMDI, M.; YOSHINAGA, M.; PACKIANATHAN, C.; QIN, J.; HALLAUER, J.; McDERMOTT, J. R.; YANG, H.; TSAI, K.; LIU, Z. Identification of an S-adenosylmethionine (SAM) dependent arsenic methyltransferase in *Danio rerio*. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 262, n. 2, p. 185-193, July 2012.

HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 723-737, Nov. 2001.

HAYS, M. D.; RYAN, D. K.; PENNELL, S. A modified multisite stern-volmer equation for the determination of conditional stability constants and ligand concentrations of soil fulvic acid with metal ions. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 848-854, Feb. 2004.

HERZSPRUNG, P.; VON TUMPLING, W.; HERTKORN, N.; HARIR, M.; BUTTNER, O.; BRAVIDOR, J.; FRIESE, K.; SCHMITT-KOPPLIN, P. Variations of DOM quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van krevelen diagrams with EEMF spectra by rank Correlation. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 10, p. 5511-5518, May 2012.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, Aug. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, Feb. 2000.

HUG, S. J.; LEUPIN, O. Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 12, p. 2734-2742, June 2003.

IMAI, A.; FUKUSHIMA, T.; MATSUSHIGE, K.; KIM, Y. H. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4019-4028, Dec. 2001.

INTERNATIONAL PEAT SOCIETY. **Tropical peatlands**. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/tropical-peatlands>>. Acesso em: 02 nov. 2013.

JAENICKE, J.; RIELEY, J. O.; MOTT, C.; KIMMAN, P.; SIEGERT, F. Determination of the amount of carbon stored in Indonesian peatlands. **Geoderma**, v. 147, n. 3/4, p. 151-158, Oct. 2008.

JEONG, Y. R.; FAN, M. H.; VAN LEEUWEN, J.; BELCZYK, J. F. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 19, n. 8, p. 910-919, 2007.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. **Water Research**, v. 38, n. 1, p. 17-26, Jan. 2004.

KATSOYIANNIS, I. A.; RUETTIMANN, T.; HUG, S. I. pH dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3980-3981, May 2009.

KELEMEN, S. R.; AFEWORKI, M.; GORBATY, M. L.; KWIATEK, P. J.; SANSONE, M.; WALTERS, C. C.; COHEN, A. D. Thermal transformations of nitrogen and sulfur forms in peat related to coalification. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 2, p. 635-652, Mar./Apr. 2006.

KIM, H. C.; YU, M. J.; HAN, I. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 7, p. 1226-1239, July 2006.

KITCHIN, K. T.; CONOLLY, R. Arsenic-induced carcinogenesis-oxidative stress as a possible mode of action and future research needs for more biologically based risk assessment. **Chemical Research in Toxicology**, v. 23, n. 2, p. 327-335, Feb. 2010.

LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2087-2094, Apr. 2004.

LANGNER, P.; MIKUTTA, C.; KRETZSCHMAR, R. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. **Nature Geoscience**, v. 5, n. 1, p. 66-73, Jan. 2012.

LI, L.; HUANG, W. L.; PENG, P.; SHENG, G. Y.; FU, J. M. Chemical and molecular heterogeneity of humic acids repetitively extracted from a peat. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 3, p. 740-746, May/June 2003.

LI, P.; WANG, Y. H.; JIANG, Z.; JIANG, H. C.; LI, B.; DONG, H. L.; WANG, Y. X. Microbial diversity in high arsenic groundwater in hetao basin of inner mongolia, China. **Geomicrobiology Journal**, v. 30, n. 10, p. 897-909, Nov. 2013.

LIANG, P.; LI, Y. C.; ZHANG, C.; WU, S. C.; CUI, H. J.; YU, S.; WONG, M. H. Effects of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244, p. 322-328, Jan. 2013.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, Feb. 2007.

LIU, G. L.; CAI, Y. Complexation of arsenite with dissolved organic matter conditional distribution coefficients and apparent stability constants. **Chemosphere**, v. 81, n. 7, p. 890-896, Nov. 2010.

LIU, G. L.; FERNANDEZ, A.; CAI, Y. Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferric iron. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3210-3216, Apr. 2011.

LIU, Y.; WANG, J. **Fundamentals and applications of biosorption: isotherms, kinetics and thermodynamics**. New York: Nova Science Publisher, 2009. 294 p.

LU, Y. F.; ALLEN, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) - link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. **Water Research**, v. 36, n. 20, p. 5083-5101, Dec. 2002.

MAK, M. S. H.; LO, I. M. C. Influences of redox transformation, metal complexation and aggregation of fulvic acid and humic acid on Cr(VI) and As(V) removal by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 84, n. 2, p. 234-240, June 2011.

MAMINDY-PAJANY, Y.; HUREL, C.; MARMIER, N.; ROMEO, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**, v. 281, p. 93-99, Oct. 2011.

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

MANDAL, S. K.; RAY, R.; CHOWDHURY, C.; MAJUMDER, N.; JANA, T. K. Implication of organic matter on arsenic and antimony sequestration in sediment: evidence from sundarban mangrove forest, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, n. 4, p. 451-455, Apr. 2013.

MASUE, Y.; LOEPPERT, R. H.; KRAMER, T. A. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 3, p. 837-842, Feb. 2007.

MELO, C. A.; DE TOFFOLI, A. L.; MOREIRA, A. B.; BISINOTI, M. C. Solar radiation effect on the complexation capacity of aquatic humic substances with metals. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1871-1879, out. 2012.

MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; GOVEIA, D.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Enrichment of tropical peat with micronutrients for agricultural applications: evaluation of adsorption and desorption processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 36-49, 2014.

MEUNIER, L.; KOCH, I.; REIMER, K. J. Effects of organic matter and ageing on the bioaccessibility of arsenic. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2530-2536, Oct. 2011.

MIKUTTA, C.; KRETZSCHMAR, R. Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 22, p. 9550-9557, Nov. 2011.

MOHAPATRA, D.; SINGH, P.; ZHANG, W.; PULLAMMANAPPALLIL, P. The effect of citrate, oxalate, acetate, silicate and phosphate on stability of synthetic arsenic-loaded ferrihydrite and Al-ferrihydrite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1/3, p. 95-100, Sept. 2005.

MOLINARI, A.; GUADAGNINI, L.; MARCACCIO, M.; STRAFACE, S.; SANCHEZ-VILA, X.; GUADAGNINI, A. Arsenic release from deep natural solid matrices under experimentally controlled redox conditions. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 231-240, Feb. 2013.

NARANMANDURA, H.; IBATA, K.; SUZUKI, K. T. Toxicity of dimethylmonothioarsinic acid toward human epidermoid carcinoma A431 cells. **Chemical Research in Toxicology**, v. 20, n. 8, p. 1120-1125, Aug. 2007.

NARANMANDURA, H.; CAREW, M. W.; XU, S.; LEE, J.; LESLIE, E. M.; WEINFELD, M.; LE, X. C. Comparative toxicity of arsenic metabolites in human bladder cancer EJ-1 cells. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, n. 9, p. 1586-1596, Sept. 2011.

NEGREA, A.; CIOPEC, M.; LUPA, L.; MUNTEAN, C.; LAZAU, R.; NEGREA, P. Kinetic and thermodynamic aspects of arsenic (III) adsorption onto iron oxide obtained from iron oxalate. **Water Pollution X**, v. 135, p. 117-128, 2010.

NG, J. C.; WANG, J. P.; SHRAIM, A. A global health problem caused by arsenic from natural sources. **Chemosphere**, v. 52, n. 9, p. 1353-1359, Sept. 2003.

NGUYEN, H. V. M.; HUR, J.; SHIN, H. S. Changes in spectroscopic and molecular weight characteristics of dissolved organic matter in a river during a storm event. **Water Air and Soil Pollution**, v. 212, n. 1/4, p. 395-406, Oct. 2010.

NIETO-DELGADO, C.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 2973-2982, June 2012.

NIFANT'EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Y.; BURBA, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**, v. 48, n. 2, p. 257-267, Feb. 1999.

OLIVEIRA, A. F.; LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T.; HEINE, T.; DUARTE, H. A. Structural model of arsenic(III) adsorbed on gibbsite based on DFT calculations. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 762, n. 1/3, p. 17-23, Apr. 2006.

ONA-NGUEMA, G.; MORIN, G.; WANG, Y. H.; FOSTER, A. L.; JUILLOT, F.; CALAS, G.; BROWN, G. E. XANES Evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O₂ via Fe²⁺-mediated reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 14, p. 5416-5422, July 2010.

PARTEY, F.; NORMAN, D. I.; NDUR, S.; NARTEY, R. Mechanism of arsenic sorption onto laterite iron concretions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 337, n. 1/3, p. 164-172, Apr. 2009.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810-832, Nov. 2001.

PISANI, O.; HILLS, K. M.; COURTIER-MURIAS, D.; SIMPSON, A. J.; MELLOR, N. J.; PAUL, E. A.; MORRIS, S. J.; SIMPSON, M. J. Molecular level analysis of long term vegetative shifts and relationships to soil organic matter composition. **Organic Geochemistry**, v. 62, p. 7-16, Sept. 2013.

PLAVSIC, M.; ORLOVIC-LEKO, P.; KOZARAC, Z.; BURANAKIC, E.; STRMECKI, S.; COSOVIC, B. Complexation of copper ions in atmospheric precipitation in Croatia. **Atmospheric Research**, v. 87, n. 1, p. 80-87, Jan. 2008.

PLAZA, C.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOLS by total luminescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 125, n. 1/2, p. 177-186, Mar. 2005.

POITRASSON, F.; VIERS, J.; MARTIN, F.; BRAUN, J. J. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: implications for the global Fe geochemical cycle. **Chemical Geology**, v. 253, n. 1/2, p. 54-63, July 2008.

QIN, F.; WEN, B.; SHAN, X. Q.; XIE, Y. N.; LIU, T.; ZHANG, S. Z.; KHAN, S. U. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 2, p. 669-680, Nov. 2006.

RAHMAN, I. M. M.; BEGUM, Z. A.; NAKANO, M.; FURUSHO, Y.; MAKI, T.; HASEGAWA, H. Selective separation of arsenic species from aqueous solutions with immobilized macrocyclic material containing solid phase extraction columns. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 549-556, Jan. 2011.

RITTER, K.; AIKEN, G. R.; RANVILLE, J. F.; BAUER, M.; MACALADY, D. L. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter-suspended Fe(III). **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5380-5387, Sept. 2006.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 120 p.

ROCHA CAMPOS, J. R.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Mapping, organic matter mass and water volume of the peatland in Serra do Espinhaço Meridional. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, v. 36, n. 3, p. 723-732, maio/jun. 2012.

ROMÃO, L. P. C.; CASTRO, G. R.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; PADILHA, P. M.; SILVA, H. C. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 8, p. 1097-1100, Apr. 2003.

ROMÃO, L. P. C.; LEAD, J. R.; ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, L. C. de; ROSA, A. H.; MENDONÇA, A. G. R.; SOUZA RIBEIRO, A. de. Structure and properties of Brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 714-720, 2007.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Humic substances of peat: study of the parameters that influence on the process of alkaline e extraction. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, jul./ago. 2000.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C. de; ROCHA, J. C.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127, n. 1/2, p. 1-10, July 2005.

RUPP, H.; RINKLEBE, J.; BOLZE, S.; MEISSNER, R. A scale-dependent approach to study pollution control processes in wetland soils using three different techniques. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 10, p. 1439-1447, Oct. 2010.

SANTIN, C.; GONZALEZ-PEREZ, M.; OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F.; ALVAREZ, M. A. Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 79, n. 3, p. 541-548, Sept. 2008.

SARKAR, S.; GREENLEAF, J. E.; GUPTA, A.; GHOSH, D.; BLANEY, L. M.; BANDYOPADHYAY, P.; BISWAS, R. K.; DUTTA, A. K.; SENGUPTA, A. K. Evolution of community-based arsenic removal systems in remote villages in West Bengal, India: assessment of decade-long operation. **Water Research**, v. 44, n. 19, p. 5813-5822, Nov. 2010.

SCHULTEN, H. R. The three dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius Journal Chemistry**, v. 351, p. 62-73, 1995.

SEN, M.; PAL, P. Treatment of arsenic-contaminated groundwater by a low cost activated alumina adsorbent prepared by partial thermal dehydration. **Desalination and Water Treatment**, v. 11, n. 1/3, p. 275-282, Nov. 2009.

SHARMA, P.; KAPPLER, A. Desorption of arsenic from clay and humic acid-coated clay by dissolved phosphate and silicate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, n. 3/4, p. 216-225, Nov. 2011.

SHARMA, P.; OFNER, J.; KAPPLER, A. Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 12, p. 4479-4485, June 2010.

SHARMA, V. K.; SOHN, M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. **Environment International**, v. 35, n. 4, p. 743-759, May 2009.

SHAW, J. R.; JACKSON, B.; GABOR, K.; STANTON, S.; HAMILTON, J. W.; STANTON, B. A. The influence of exposure history on arsenic accumulation and toxicity in the killifish, *Fundulus heteroclitus*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 2704-2709, Dec. 2007.

SHIROKOVA, L. S.; POKROVSKY, O. S.; KIRPOTIN, S. N.; DESMUKH, C.; POKROVSKY, B. G.; AUDRY, S.; VIERS, J. Biogeochemistry of organic carbon, CO₂, CH₄, and trace elements in thermokarst water bodies in discontinuous permafrost zones of Western Siberia. **Biogeochemistry**, v. 113, n. 1/3, p. 573-593, May 2013.

SILVA, A. C.; HORAK, I.; CORTIZAS, A. M.; VIDAL-TORRADO, P.; RACEDO, J. R.; GRAZZIOTTI, P. H.; SILVA, E. D.; FERREIRA, C. A. Peat bogs of the Serra do Espinhaço Meridional- Minas Gerais, Brazil. I- Characterization and classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1385-1398, set./out. 2009.

SINGH, T. S.; PANT, K. K. Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 41, n. 2, p. 147-156, 2006.

SOARES, A. A.; MOLDRUP, P.; LUONG NHAT, M.; VENDELBOE, A. L.; SCHJONNING, P.; DE JONGE, L. W. Sorption of phenanthrene on agricultural soils. **Water Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 4, p. 1-11, Apr. 2013.

SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A.; HERNANDEZ-CAMPOS, D. J.; PENG, C.; MONROY-FERNANDEZ, M. G.; RAZO-SOTO, I. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. **Water Research**, v. 40, n. 2, p. 364-372, Jan. 2006.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. New York: John Wiley & Sons, 1994. 435 p.

STYBLO, M.; DROBNA, Z.; JASPERS, I.; LIN, S.; THOMAS, D. J. The role of biomethylation in toxicity and carcinogenicity of arsenic: a research update. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 767-771, Oct. 2002.

TAN, K. H. **Humic matter in soil and environment**: principles and controversies. New York: Marcel Dekker, 2003. 408 p.

TANG, J. W.; JOHANNESSON, K. H. Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 23, p. 6690-6705, Dec. 2010.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463-466, 1981.

TIPPING, E.; SMITH, E. J.; LAWLOR, A. J.; HUGHES, S.; STEVENS, P. A. Predicting the release of metals from ombrotrophic peat due to drought-induced acidification. **Environmental Pollution**, v. 123, n. 2, p. 239-253, 2003.

TROUVE, C.; MARIOTTI, A.; SCHWARTZ, D.; GUILLET, B. Soil organic-carbon dynamics under eucalyptus and pinus planted on savanas in the Congo. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 26, n. 2, p. 287-295, Feb. 1994.

ULUSOY, H. I.; AKCAY, M.; GURKAN, R. Development of an inexpensive and sensitive method for the determination of low quantity of arsenic species in water samples by CPE-FAAS. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1585-1591, Sept. 2011.

WANG, S. L.; MULLIGAN, C. N. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, n. 3, p. 197-214, June 2006.

WANG, X. S.; HUANG, J.; HU, H-Q.; WANG, J.; QIN, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1/2, p. 468-476, Apr. 2007.

WARWICK, P.; INAM, E.; EVANS, N. Arsenic's interaction with humic acid. **Environmental Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 119-124, 2005.

WILKIE, J. A.; HERING, J. G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 107, p. 97-110, Feb. 1996.

WINTER, A. R.; FISH, T. A. E.; PLAYLE, R. C.; SMITH, D. S.; CURTIS, P. J. Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. **Aquatic Toxicology**, v. 84, n. 2, p. 215-222, Aug. 2007.

YU, T.; ZHANG, Y.; HU, X. N.; MENG, W. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81, p. 55-64, July 2012.

ZHANG, J. S.; STANFORTH, R. S.; PEHKONEN, S. O. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic (V) species adsorption on goethite (α -FeOOH). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 306, n. 1, p. 16-21, Feb. 2007.

ZHAO, R.; ZHAO, M.; WANG, H.; TANEIKE, Y.; ZHANG, X. Arsenic speciation in moso bamboo shoot: a terrestrial plant that contains organoarsenic species. **Science of the Total Environment**, v. 371, n. 1/3, p. 293-303, Dec. 2006.

ZHOU, P.; YAN, H.; GU, B. H. Competitive complexation of metal ions with humic substances. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1327-1337, Mar. 2005.

ZHU, J.; PIGNA, M.; COZZOLINO, V.; CAPORALE, A. G.; VIOLANTE, A. Higher sorption of arsenate versus arsenite on amorphous Al-oxide, effect of ligands. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 3, p. 289-294, Sept. 2013.