

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA

AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE DIFERENTES ESPÉCIES DE ARSÊNIO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO

ARYANNA SANY PINTO NOGUEIRA COSTA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970 - Maceió - AL

ARYANNA SANY PINTO NOGUEIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE DIFERENTES ESPÉCIES DE
ARSÊNIO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Daniela Santos Anunciação

Coorientador: Prof. Dr. Josué C. Caldas Santos

Maceió – AL

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

C837a Costa, Aryanna Sany Pinto Nogueira.
Avaliação da interação entre diferentes espécies de arsênio e substâncias
húmicas de solo / Aryanna Sany Pinto Nogueira Costa. – 2019.
77 f. : il.

Orientadora: Daniela Santos Anunciação.

Coorientador: Josué Carinhonha Caldas Santos.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal
de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação
em Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 68-77.

1. Matéria orgânica –Interação. 2. Substâncias húmicas. 3. Turfa. 4. Arsênio.
4. Ultrafiltração. I. Título.

CDU: 543.632



PPGQB

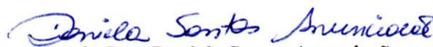
Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia

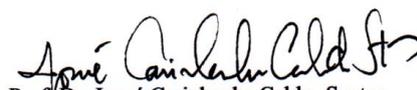


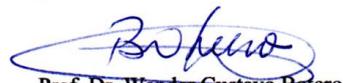
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de Aryanna Sany Pinto Nogueira Costa, intitulada: “Avaliação da interação entre diferentes espécies de arsênio e substâncias húmicas de solo”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 22 de Fevereiro de 2019, às 13h30, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dra. Daniela Santos Anunciação
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Josué Carinhonha Caldas Santos
Coorientador (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
(UFSCAR)

Dedico este trabalho à minha querida mãe Adriana Pinto, a grande responsável por todas as bênçãos concedidas em nossa família e ao meu super-herói por sair todos os dias de casa para nos dar o sustento, meu pai Sandro Nogueira. Esse sonho é de vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao nosso SENHOR TODO PODEROSO, NOSSO DEUS, por permitir a realização dessa mais nova etapa. Obrigada, PAI! Que todos os meus sonhos APENAS se realizem com a tua permissão e a tua bênção.

Aos meus pais Adriana Pinto e Sandro Nogueira, por SEMPRE me incentivarem a correr atrás dos meus sonhos da melhor forma possível. Painho e Mainha, tudo que sou e serei devo a vocês. Vocês são DOUTORES na ciência do amor e de como educar.

À minha irmã Ana Clara Pinto, por despertar em meu coração como é o amor de uma mãe por um filho. Te amo minha vidinha!

Ao meu esposo Denis Costa, por sonhar comigo o melhor para a nossa família, por me apoiar e ajudar em todas as minhas decisões dentro do âmbito profissional e por NUNCA ter soltado a minha mão quando me sentia tão frágil.

À toda minha família, por todo apoio e amor.

À minha orientadora (mãe científica) Daniela Anunciação, além de todo ensinamento científico, o ensinamento da VIDA e da FÉ em CRISTO. Dani, toda a minha gratidão hoje e sempre! Independentemente de onde estejamos a senhora estará em meu coração.

Ao meu professor (coorientador) Josué Carinhanha, por ser um exemplo dentro da profissão que mais admiro. Obrigada, professor por todo apoio e conselhos.

A todos os amigos do Laboratório de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA), por todo apoio, ensinamentos e companheirismo que recebi ao fazer parte desse grupo: Alef, Ari, Jaelson, Karolayne, Mayara, Camila, Francisco, Amanda, Marina, Dayanne, Janaina, Woodland e Maria Célia. Em especial a minha amiga Thamilla, por estar ao meu lado desde a época de graduação me apoiando e incentivando, e aos meus irmãos da família Anunciação Fafá e Emerson, por tanto carinho, acolhimento e ensinamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas – FAPEAL pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conquista de mais um sonho

Muito Obrigada!

*“Viver pra mim é Cristo, morrer pra mim é ganho
Não há outra questão, quando se é cristão
Não se para de lutar”*

(Padre Fábio de Melo)

RESUMO

Diferentes atividades naturais e antropogênicas de fontes difusas e pontuais vêm aumentando a concentração de espécies de arsênio (As) no ambiente, oferecendo um risco à saúde do homem. Uma vez no ambiente, essas espécies podem interagir com as substâncias húmicas (SH), que compõem de 75 a 90% da matéria orgânica do solo, em virtude dos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Este trabalho avaliou a interação entre substâncias húmicas de turfa coletadas na região do rio Mogi, no município de Ribeirão Preto – São Paulo, e as espécies de arsênio de maior toxicidade: ácido arsenioso (As(III)), ácido arsênico (As(V)), ácido monometilarsônico (MMA(V)) e ácido dimetilarsínico (DMA(V)). Inicialmente, foi realizada a otimização da quantificação de As ao variar as condições instrumentais, concentração de ácido clorídrico e ácido ascórbico para determinação de As(III) por espectrometria de fluorescência atômica com módulo de geração de hidretos (HG AFS). Em seguida, aplicou-se a técnica de ultrafiltração em fluxo tangencial para a realização do estudo cinético, a fim de avaliar o melhor tempo de interação entre SH e as espécies de As. Para isso, variou-se a concentração das SH (100, 200, 500 mg L⁻¹), das espécies de As(III) em 2,5; 25; 50 e 250 µg L⁻¹ e As(V), MMA(V), DMA(V) em 25 e 50 µg L⁻¹ e, também, os valores de pH (5,5; 7,5 e 10,5). Posteriormente, observado o melhor tempo de interação (t = 30min) e a concentração ótima de SH (100 µg L⁻¹), realizou-se os estudos de máxima capacidade de complexação (CC). Neste estudo, variou-se pH (5,5; 7,5 e 10,5), salinidade (0,4%, 16% e 32%) e íons competidores (Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻). Dentro das avaliações dos estudos cinéticos, pôde-se observar que, quanto maior a concentração das SH, maior a concentração de As complexada, porém esta relação depende do número de sítios de interação disponíveis nas SH. Quanto ao efeito do pH, observou-se que a formação do complexo SH-As foi favorecida em pH 10,5. Dentre as quatro espécies de arsênio avaliadas, As(III) foi a de maior interação com as SH, seguida de DMA(V), As(V) e MMA(V). Com isso, os estudos de CC foram realizados com As(III) e, também, foi observado uma maior CC em pH=10,5. O efeito da força iônica proporcionou um aumento da CC, no entanto, esse não foi diretamente proporcional à concentração de NaCl, visto que, a concentração de 16% reteve mais As (III) do que as concentrações de 0,4 e 32%. Por fim, ao avaliar o efeito dos íons competidores, observou-se que a variação da CC das SH é dependente do tipo de íon presente no meio. Todos os ânions provocaram uma diminuição na CC, ao passo que, dentre os cátions, os íons férricos (Fe³⁺) aumentaram a CC em, aproximadamente, quatro vezes em relação à solução do branco, já o Al³⁺ diminuiu, de forma expressiva a CC das SH. Diante dos dados obtidos, foi possível estabelecer um modelo de interação entre compostos de As e SH de turfa de modo a contribuir para a compreensão da dinâmica de interação de espécies de elevada toxicidade e a matéria orgânica natural com auxiliando assim estudos ambientais similares.

Palavras-chave: interação, substâncias húmicas, turfa, arsênio, ultrafiltração, HG AFS.

ABSTRACT

Different natural and anthropogenic activities from diffuse and point sources have been increasing the concentration of arsenic species (As) in the environment, offering a risk to human health. Once in the environment, these species can interact with humic substances (SH), that make up 75 to 90% of soil organic matter, due to the functional groups present in their structure. This study evaluated the interaction between peat humic substances collected in the region of the Mogi River, in the city of Ribeirão Preto - São Paulo, and the most toxic arsenic species: arsenous acid (As(III)), arsenic acid (As(V)), monomethylarsonic acid (MMA(V)) and dimethylarsinic acid (DMA(V)). Initially, the quantification of As was optimized by varying the instrumental conditions, concentration of hydrochloric acid and ascorbic acid for determination of As(III) by atomic fluorescence spectrometry with hydride generation module (HG AFS). Then, the tangential flow ultrafiltration technique was applied to perform the kinetic study in order to evaluate the best time of interaction between HS and As species. For this purpose, the SH concentration (100, 200, 500 mg L⁻¹), As(III) species (2.5; 25; 50 and 250 µg L⁻¹) and As(V), MMA(V), DMA(V) in 25 and 50 µg L⁻¹ and also the pH values (5.5, 7.5 and 10.5) were varied. Subsequently, the best interaction time (t = 30min) and the optimal HS concentration (100 µg L⁻¹) were observed, and studies of maximum complexation capacity (CC) were carried out. In this study, we varied pH (5.5; 7.5 and 10.5), salinity (0.4%, 16% and 32%) and competing ions (Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻). Within the evaluations of the kinetic studies, it was observed that the higher the concentration of HS, the higher the concentration of complexed As, but this relationship depends on the number of sites of interaction available in HS. Regarding the effect of pH, it was observed that the formation of the HS-As complex was favored at pH 10.5. Among the four species of arsenic evaluated, As(III) was the one with the greatest interaction with HS, followed by DMA(V), As(V) and MMA(V). Thus, the studies of HS were performed with As(III) and, also, a higher HS was observed at pH=10.5. The effect of ionic strength provided an increase in CC; however, this was not directly proportional to NaCl concentration, since the concentration of 16% retained more As (III) than the concentrations of 0.4 and 32%. Finally, when evaluating the effect of competing ions, it was observed that the variation of CC of HS is dependent on the type of ion present in the medium. All anions caused a decrease in CC, while among the cations, iron ions (Fe³⁺) increased CC by approximately four times in relation to the blank solution, while Al³⁺ significantly decreased CC. Given the data obtained, it was possible to establish a model of interaction between compounds of As and HS of peat in order to contribute to the understanding of the dynamics of interaction of high toxicity species and natural organic matter, thus assisting similar environmental studies.

Keywords: interaction, humic substance, peat, arsenic, ultrafiltration, HG-AFS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aminoácidos encontrados em abundância no solo.....	21
Figura 2 - Estrutura hipotética da lignina.....	21
Figura 3 – Propostas de modelos estruturais para fração de ácidos fúlvicos (a) e ácidos húmicos (b).....	22
Figura 4 - Esquema do processo de humificação – base da teoria da lignina.....	23
Figura 5 - Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial.....	30
Figura 6 - Principais espécies de arsênio encontradas no ambiente.....	31
Figura 7 - Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do arsênio no ambiente.....	34
Figura 8 - Mecanismo de biotransformação de arsênio inorgânico.....	35
Figura 9 – Esquema do procedimento para quantificação de todas as espécies de arsênio abordadas.....	46
Figura 10 - Quantificação de As(III) em diferentes condições para os estágios responsáveis pela geração de vapor: (a) DT= 10s, AT= 15s e MT= 40s;(b) DT= 15s, AT= 25s e MT=30s; (c) DT= 15s, AT= 25s e MT= 40s.....	48
Figura 11 - Comparação da intensidade de fluorescência de As(III) e As(V) utilizando as condições ótimas de DT (15s), AT (25s) e MT (40s).....	49
Figura 12 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de HCl nos padrões e no carreador.....	49
Figura 13 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de HCl carreador e fixando em 30% a concentração do HCl dos padrões a serem analisados.....	50
Figura 14 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de C ₆ H ₈ O ₆	51
Figura 15 - Comparação das intensidades de fluorescência para As(III) (a) e As(V) (b) com (CPR) e sem etapa de pré-redução (SPR).....	52
Figura 16 - Intensidades de fluorescência das espécies As(III), MMA e DMA de acordo com as otimizações propostas pelo presente trabalho (a); por Reyes et al. (2007,2008) (b).....	54
Figura 17 - Intensidades de fluorescência das espécies As(III), MMA e DMA de acordo com Reyes et al. (2007,2008) sem pré-redução (SPR) (a) e com pré-redução (CPR) (b).....	55
Figura 18 - Efeito de diferentes concentrações da matriz (SH) nas curvas analíticas de As(III) por HG-AFS.....	55

Figura 19 - Variação do percentual de retenção de As(III) pela SH em diferentes concentrações de SH (100, 200 e 500 mg L ⁻¹).	56
Figura 20 - Variação do percentual de retenção das SH em função do tempo, ao variar a concentração das espécies de As(III) em 2,5; 25; 50 e 250 µg L ⁻¹ (a) e As(V), (MMA(V) e DMA(V) em 25; 50 µg L ⁻¹ (b); (c) e (d), respectivamente.....	57
Figura 21 - Variação do percentual de retenção das SH pelas espécies de As em função do tempo, em diferentes condições de pH (5,5; 7,5 e 10,5) e seus respectivos gráficos de dissociação: (a) As(III); (b) As(V); (c) MMA e (d) DMA	59
Figura 22 – Percentual de retenção de As(III), As(V), MMA(V) e DMA(V) pela SH em função do tempo, e de diferentes condições de pH: (a) pH= 5,5; (b) pH= 7,5 e (c) pH= 10,5.	60
Figura 23 - Variação do pH de ponto de carga zero das SH em função da relação entre pH _{final} e pH _{inicial}	61
Figura 24 - Curvas para a determinação da capacidade de complexação das SH por As(III) utilizando ultrafiltração em fluxo tangencial. Condições: [SH] = 100mg L ⁻¹ ; pH 5,5 (a), pH 7,5 (b) e pH 10,5 (c).	63
Figura 25 – Capacidade de complexação das SH por íons As(III) em diferentes valores de pH (5,5; 7,5 e 10,5).....	64
Figura 26 – Capacidade de complexação das SH por As(III) ao variar a concentração de NaCl (salinidade) em 0,4; 16 e 32%.	65
Figura 27 - Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos ânions NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ e CO ₃ ²⁻	67
Figura 28 - Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos cátions Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ e Ca ²⁺	69
Figura 29 - Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos cátions e dos ânions separadamente e todos misturados na mesma solução de SH (100 mgL ⁻¹).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar das substâncias húmicas (%).	25
Tabela 2 - Principais espécies de arsênio encontradas no meio ambiente.	34
Tabela 3 - Caracterização das substâncias húmicas por matéria orgânica, razão atômica calculada a partir de dados de análise elementar, grupos funcionais quantificados por dados de RMN e razão E_4/E_6 .	43
Tabela 4 - Parâmetros instrumentais para quantificação de As(III) e As(V).	47
Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas para quantificação de As(III) e As(V).	47
Tabela 6 - Condições ótimas para quantificação de As inorgânico por HG AFS.	53
Tabela 7 - Condições experimentais adotadas por Reyes et al (2007, 2008) para a quantificação das espécies de arsênio por HG AFS.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture*)

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IHSS – Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (*International Humic Substances Society*)

SH – Substâncias húmicas

As-SH – Complexo de substâncias húmicas e espécies de arsênio

TF-UF – Ultrafiltração em fluxo tangencial (*Tangential flow ultra filtration*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

MON – Matéria Orgânica Natural

MMA(V) – Monometilarsínico (arseniato de metil dissódico)

DMA(V) – Ácido Dimetilarsínico (ácido cacodílico)

HG AFS – Espectrometria de fluorescência atômica com módulo de geração de hidretos (*Hidryde Generation Atomic Fluorescence Spectrometry*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1 Solo	18
2.1.1 Turfa.....	19
2.1.2 Matéria orgânica de solo.....	20
2.2 Substâncias húmicas	21
2.2.1 Origem e estrutura.....	22
2.2.2 Importância ambiental das substâncias húmicas.....	24
2.2.3 Interação entre substâncias húmicas e espécies metálicas.....	26
2.2.4 Métodos utilizados para determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas.....	28
2.3 Arsênio	31
2.3.1 Inserção do arsênio no solo.....	32
2.3.2 Especiação e toxicidade do arsênio.....	33
2.3.3 Adsorção de Arsênio em matéria orgânica.....	35
2.3.4 Complexação de arsênio por matéria orgânica.....	37
2.3.5 Técnicas de detecção para a determinação das diferentes espécies de arsênio.....	37
3. JUSTIFICATIVA	39
4. OBJETIVOS.....	40
4.1 Geral.....	40

4.2Específicos.....	40
5. EXPERIMENTAL	41
5.1 Descontaminação de materiais.....	41
5.2 Reagentes e preparo das soluções.....	41
5.3 Procedimentos	42
5.3.1 Amostra.....	42
5.3.2 Otimização das condições experimentais para determinação de As por HG-AFS.	43
5.3.3 Avaliação do efeito de matriz.....	43
5.3.4 Ensaio de interação As-SH em função da concentração e do pH.....	43
5.3.5 Capacidade complexante de SH por íons de arsênio	44
5.3.6 Efeito da força iônica.....	45
5.3.7 Efeito de íons competidores.....	45
5.3.8 Quantificação de As livre por HG-AFS.....	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1 Otimização das condições experimentais para a quantificação de As inorgânico por HG-AFS	47
6.1.1 Otimização instrumental.....	47
6.1.2 Otimização química.....	49
6.2 Avaliação do efeito de matriz	55
6.3 Efeito da concentração das SH na interação com As(III).....	56
6.4 Efeito da concentração das espécies de arsênio na interação com SH por meio de estudo cinético.....	57

6.5 Avaliação do efeito de pH na interação entre substâncias húmicas e as espécies de arsênio	58
6.6 Determinação da capacidade complexante das SH por espécies de arsênio	61
6.7 Efeitos da salinidade sobre a capacidade de complexação do As (III) por HS ..	65
6.8 Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença de diferentes íons	67
CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

Os elementos traço estão distribuídos nos compartimentos ambientais água, solo e ar a partir de origem natural e antropogênica. Nos solos, estes elementos, a exemplo do arsênio (As), naturalmente encontram-se combinados com alguns minerais em baixas concentrações, mas também podem ser inseridos por via antropogênica, de modo que a concentração vem aumentando e conferindo risco de contaminação ao ambiente e ao homem (BARRA et al., 2000).

A contaminação nos solos é de grande preocupação, visto que, a partir deste compartimento é possível ocorrer a lixiviação de elementos potencialmente tóxicos, colocando em risco a qualidade das águas em aquíferos, podendo assim ser inseridos na cadeia alimentar dos organismos vivos. Em se tratando do arsênio, este é considerado um elemento comprovadamente tóxico e pode se apresentar no ambiente nas formas orgânicas e inorgânicas que por sua vez apresentam toxicidades bastante distintas (BORBA et al., 2009).

Numerosas pesquisas foram realizadas sobre a toxicidade do arsênio, e descobriu-se que a toxicidade de As (III) é a maior entre as espécies de arsênio e as formas inorgânicas são muito mais tóxicas do que suas formas orgânicas. A toxicidade das espécies químicas relevantes decresce na seguinte ordem: compostos de As(III) inorgânico > compostos de As(V) inorgânico > compostos de As(III) orgânico > compostos de As(V) orgânico. Para as formas inorgânicas, o As(III) é 60 vezes mais tóxico que o As(V) e estas, por sua vez, são 100 vezes mais tóxicas que as espécies orgânicas de As (BARRA et al., 2000; BORBA et al., 2009; PEREIRA et al., 2009; FARIAS et al., 2012). Contudo, alguns trabalhos mais recentes, como desenvolvidos por Paul et al. (2016), Taylor et al. (2017) e Chen et al. (2019), relatam que, em virtude dos processos metabólicos das espécies inorgânicas, ao serem ingeridas, estas sofrem metilação, formando assim espécies orgânicas que a depender da concentração no organismo, podem ocasionar elevada toxicidade. Esta realidade justifica a necessidade de estudos, não só acerca das espécies inorgânicas, mas também, as espécies mono e dimetiladas de arsênio.

Sabendo do risco de contaminação, por parte de diferentes elementos tóxicos, como o arsênio, no caso de contaminação nos solos, avaliar como a matéria orgânica (MO) pode influenciar a mobilidade e disponibilidade desses elementos é de suma importância no sentido de se conhecer a dinâmica dessas espécies no ambiente natural. A classificação de solos prevê uma variedade de tipos deste compartimento de acordo com a distribuição, composição e origem. A turfa é um tipo de solo que possui alto teor de matéria orgânica, constituído de

substâncias húmicas e não húmicas (USDA, 1999; CHEN et al., 1990). As substâncias húmicas, material de análise do presente trabalho, possuem elevada capacidade de complexar íons metálicos em virtude da grande quantidade de grupos funcionais presentes em sua estrutura, e com isso vêm se tornando uma alternativa promissora na complexação de metais potencialmente tóxicos presentes no ambiente. Estudos vêm sendo realizados, a fim de avaliar, como essa complexação pode influenciar no controle e na remediação de ambientes impactados pela presença de metais e outros elementos em suas diferentes formas químicas (LIN, et al. 2004; LIU; CAI, 2013; FAKOUR; LIN, 2014; GONTIJO et al., 2017).

Para a determinação desses elementos presentes em baixas concentrações no ambiente, diferentes técnicas analíticas são utilizadas. O presente trabalho empregou a técnica de ultrafiltração tangencial, para a realização da especiação de arsênio livre e arsênio complexado pelas substâncias húmicas, e para quantificação desse elemento livre utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência atômica com módulo de geração de hidretos, possibilitando a especiação de As.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Solo

Ciência responsável pelo estudo de solos, a pedologia, teve origem na união soviética entre 1870 e 1880 por meio de estudos desenvolvidos por Dokuchaev, ao reconhecer que o solo não era um simples agregado de materiais não reconhecidos, mas, um material resultante da interação complexa de inúmeros fatores como o clima, organismos, topografia, dentre outros (USDA, 1999; IBGE, 2007). Desde essa data, a taxonomia do solo já foi alterada diversas vezes, devido à variedade deste compartimento ambiental, acarretando assim, conclusões divergentes por parte de estudiosos acerca da composição e classificação dos solos. Contudo, em virtude desse comprometimento com a taxonomia, já se sabe que o solo é fundamental para o desenvolvimento de diversas atividades humanas como a construção civil, o tratamento de resíduos, a produção de alimentos, a silvicultura dentre outras (IBGE, 2007).

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), este compartimento ambiental é classificado a partir dos dados morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos do perfil que o representam. Contudo, aspectos ambientais, tais como clima, vegetação, relevo, material originário, condições hídricas, características externas ao solo e relação solo-paisagem, também, influenciam em sua classificação. Esta, por sua vez, é

fundamentada a partir da descrição morfológica do perfil e coleta de material de campo, que devem ser conduzidas conforme critérios estabelecidos em manuais (EMBRAPA, 2006).

A partir de sua classificação, no Brasil, os solos são divididos em 13 tipos: argissolos, cambissolos, chernossolos, espodosolos, gleissolos, latossolos, luvissolos, neossolos, nitossolos, organossolos, planossolos, plintossolos e vertissolos. Dentre estes, têm-se os organossolos, que são formados a partir de um compartimento rico em material orgânico, sendo conhecidos como turfas (FRANCHI, et al., 2006; EMBRAPA, 2006).

2.1.1 Turfa

A turfa corresponde a uma porção significativa da superfície terrestre e está distribuída em muitas regiões do mundo. Este tipo de solo é utilizado há centenas de anos, principalmente em países do hemisfério norte que desenvolvem atividades energéticas e agrícolas. Sua utilização em atividades energéticas como a conversão de um material sólido em gás (processo chamado de gaseificação) é mais recente, datada da época da segunda guerra mundial, quando a importação de combustíveis derivados do petróleo e do carvão mineral foi interrompida. Contudo, com a volta do suprimento barato de petróleo este processo de gaseificação foi abandonado (SPEDDING, 1988; FRANCHI; SÍGOLO; MOTTA, 2006).

Os principais fatores responsáveis pela classificação das turfeiras são os hidrológicos, os quais são divididos em dois tipos. O primeiro, conhecido como ombrotrófico, refere-se à vegetação sob maior influência de águas de precipitação. O segundo, denominado minetrófico ou reotrófico, corresponde à influência de águas provenientes dos limites externos à bacia de acumulação e/ou subterrâneas. As turfeiras brasileiras estão associadas aos fatores minetróficos, cujas águas têm valores de pH de 6,0 a 8,0; em decorrência da neutralização dos ácidos resultantes da decomposição da matéria orgânica com as bases provenientes da dissolução mineral (FRANCHI; SÍGOLO; MOTTA, 2006).

Conhecida como biosorvente, a turfa é um solo bastante complexo, rico em matéria orgânica em diferentes estágios de decomposição, cuja formação é natural e decorrente, principalmente, das atividades microbianas abundantes em terras alagadas e pantanosas. Esta estrutura complexa tem como principais constituintes a lignina, celulose e ácidos graxos, com destaque para os ácidos húmicos e fúlvicos que possuem grupos funcionais ativos (fenólicos, sulfônicos e carboxílicos) capazes de sorver íons metálicos por meio de interação química (MOORE, 1989; BAILEY, et al., 1998; LEIVISKA, et al., 2018). Desta forma, as propriedades físico-químicas que conferem à turfa excelente capacidade adsortiva (SPEDDING, 1988;

McKAY, 2008), permitem seu uso no tratamento de águas residuais, de efluentes e de outras fontes de contaminação líquidas, também por se tratar de um material econômico, presente em abundância e de fácil aplicação.

Comparando com outras estratégias de tratamento de águas e efluentes baseadas em métodos físico-químicos, a exemplo de coagulação e floculação, as SH também apresentam vantagem por serem matéria-prima de origem natural e, portanto, não promoverem a inserção de reagentes que podem contribuir para o aumento de concentração de espécies relacionadas à contaminação ambiental (LOURIE; GJENGEDAL, 2011; McLELLAN; ROCK, 1988).

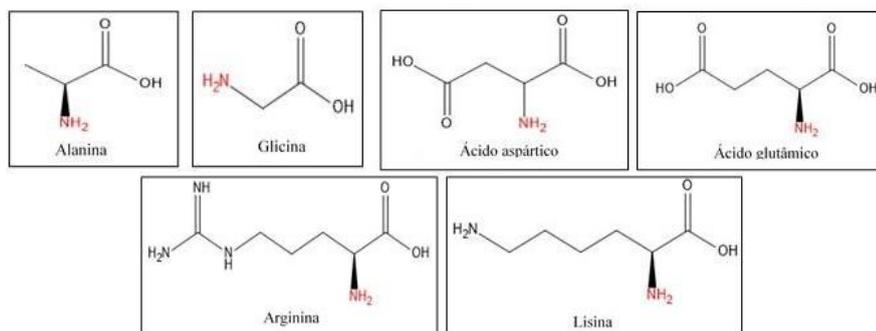
Essa eficiência de interação entre componentes da turfa e espécies químicas presentes no ambiente depende de fatores como o tipo de turfa, seu grau de humificação, teor de água, pH, salinidade, dureza da água, presença de íons, dentre outros (PETRONI; PIRES, 2000; KASIULIENE, 2018).

2.1.2 Matéria orgânica de solo

De acordo com Magdoff e van Es (1942), a matéria orgânica de solo (MOS) é constituída de organismos vivos, resíduos recentes (em decomposição) e resíduos decompostos. Esta fração do solo é responsável por inúmeras funções como a retenção de água e nutrientes, equilíbrio do pH e da temperatura, auxílio no arejamento e fonte de vida do solo, possibilitando a existência de numerosos microrganismos (CATITA, 2013). Estes, por sua vez, desempenham papéis fundamentais, especialmente no ciclo do carbono e na gênese da matéria orgânica. (POIRIER; ROUMET; MUNSON, 2018).

A ação de microrganismos dá origem a uma série de compostos, tais como os ácidos orgânicos (fórmico, acético, oxálico, tartárico e cítrico) e aminoácidos, sendo mais comuns no solo a glicina, a alanina, o ácido aspártico, o ácido glutâmico, a arginina e a lisina (Figura 1). Assim, em decorrência da presença do agrupamento NH_2 , os aminoácidos abrangem maior parte do nitrogênio do húmus do solo (BALDOTTO MA; BALDOTTO LI, 2014). Outra classe de compostos importante é a dos carboidratos, biopolímeros que podem representar até metade do carbono orgânico dos solos, com destaque para a lignina e a celulose por serem importantes precursores das substâncias húmicas do solo (CUNHA, et al., 2005).

Figura 1 - Aminoácidos encontrados em abundância no solo.

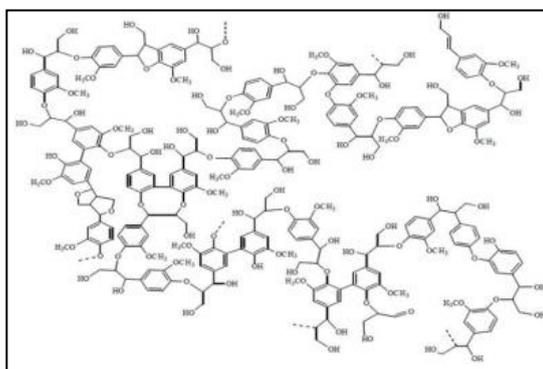


Fonte: Autora, 2019.

2.2 Substâncias húmicas

Por muitos anos, informações acerca das substâncias húmicas (SH) como conceito, origem, composição e distribuição, não foram esclarecidas pela comunidade científica e, ainda hoje, uma série de questionamentos nesta temática não estão completamente elucidados. No entanto, já se sabe que, de acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (*International Humic Substances Society* – IHSS), entidade reconhecida, mundialmente, como padronizadora de metodologias e compreensão das SH, estas substâncias são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos formados por um processo de humificação, em que reações bioquímicas e químicas ocorrem durante a decomposição de resíduos vegetais e microbianos, originando polissacarídeos fundamentais para sua formação, tendo como mais importante a lignina (Figura 2) (CHEN; TARCHITZKY, 2012).

Figura 2 - Estrutura hipotética da lignina.

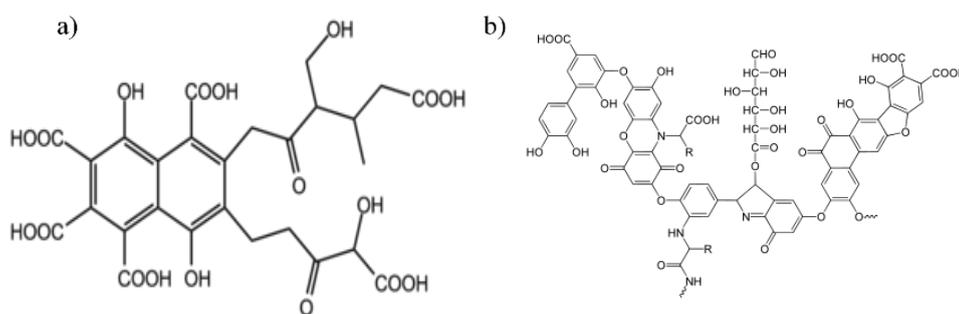


Fonte: Adaptado de SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015.

Como já comentado anteriormente, as substâncias húmicas, estruturalmente, ainda não estão definidas, no entanto, com base nas suas características de solubilidade, estas são subdivididas em três principais frações: ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), cujos modelos estruturais estão apresentados na Figura 3; e humina, a qual ainda não apresenta um modelo estrutural elucidado. Vale salientar, que existem diversas propostas estruturais para as SH (KONONOVA, 1966; SCHNITZER & KHAN, 1978; STEVENSON, 1994), entretanto, nenhuma delas parece ser inteiramente satisfatória, em decorrência da complexidade e heterogeneidade estrutural das mesmas (BOTERO, 2010).

Essas frações podem ser separadas por meio de extratores alcalinos, que permitem a solubilização dos ácidos húmicos e fúlvicos. A posterior acidificação desta mistura de ácidos promove a precipitação apenas de uma fração de ácidos húmicos e assim, se obtém as três frações separadamente. Desde a década de 70, inúmeros estudos foram desenvolvidos, até que se atingisse uma resposta mais congruente quanto à origem e formação das SH, porém a estrutura, reatividade e massa molar desta classe de substâncias não foram totalmente esclarecidas (CANELLAS, et al., 2005a, 2005b; CHEN; TARCHIZKY, 2012; SOUTO, et al, 2015).

Figura 3 – Propostas de modelos estruturais para fração de ácidos fúlvicos (a) e ácidos húmicos (b)



Fonte: Adaptado de CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005.

2.2.1 Origem e estrutura

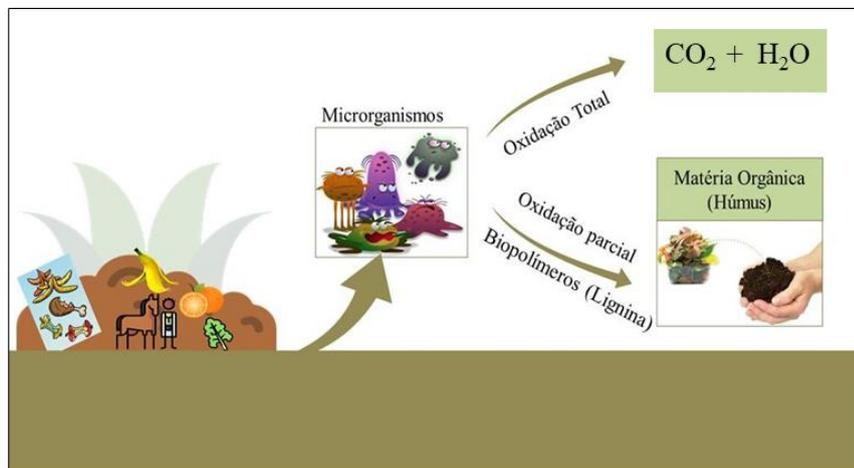
A origem das SH já foi explorada por diferentes autores, os quais nem sempre apresentaram pontos de vista convergentes. Peña-Méndez et al. (2005) mencionam as teorias da condensação de amino-açúcares, da lignina e dos polifenóis. De acordo com estes autores, os sistemas de SH são oriundos da associação de diversos componentes presentes no processo

de humificação, tais como aminoácidos, ligninas, pectinas e carboidratos, por meio de interações intermoleculares (iônicas, hidrofílicas, hidrofóbicas, doadoras-aceptoras). Independentemente do tipo de interação, o mecanismo de formação das SH está relacionado às condições geográficas, climáticas, físicas, químicas e biológicas do compartimento ambiental de origem, seja solo seja água.

No que se refere à estrutura das SH, a abordagem mais amplamente aceita é apresentada pela IHSS que descreve três modelos, sendo eles o macromolecular, o micelar e o supramolecular. Estes modelos se assemelham devido à presença de matéria orgânica como parte integrante na formação e estabilização de agregados (CHEN; TARCHITZKY, 2012).

O modelo macromolecular, baseado nos trabalhos de Schnitzer e Khan (1972), Kononova (1982), Stevenson (1994) e De Camargo, et al. (1999), estabelece que as SH são um polímero do solo e que a humificação é o processo pelo qual os compostos orgânicos oriundos de plantas e animais, não são oxidados totalmente a CO_2 e H_2O e se acumulam no solo na forma de húmus (Figura 4).

Figura 4 - Esquema do processo de humificação – base da teoria da lignina.



Fonte: Autora, 2019.

Estes autores ainda afirmaram que o húmus se divide em duas classes: a primeira, chamada de substâncias não húmicas, compreende os compostos com a química bastante conhecida. A segunda, refere-se às substâncias húmicas que, de acordo com a solubilidade em solução aquosa, operacionalmente são fracionadas em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina.

Concebido por Wershaw e Aiken (1985) e Wershaw (1993), o modelo micelar representou uma grande ruptura devido a introdução do conceito de agregação de diferentes

tamanhos de partículas de constituintes húmicos em contraste com a visão tradicional do polímero linear polidisperso. Foi sugerido que as SH constituem uma macroestrutura só aparente e que as propriedades macromoleculares são derivadas de associações de pequenas espécies moleculares em estruturas micelares ou pseudo-micelares envolvendo associações fracas de moléculas não polares como ácidos graxos, longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos, ésteres e compostos similares à suberina. No entanto, este modelo apresentou uma série de dificuldades por apresentarem dificuldades ao explicar os resultados (CANELLAS; SANTOS, 2005; BALDOTTO M. A., BALDOTTO L. E. B., 2014).

Piccolo (2001), em oposição ao modelo macromolecular, afirma que a visão tradicional de que as SH são polímeros no solo, não é substantiada por evidência direta, apenas em experimentos laboratoriais. Assim, descobertas sobre a compreensão conformacional das SH afirmaram se tratar de moléculas pequenas e heterogêneas de diversas origens, que se auto organizam em conformações supramoleculares, cuja associação não ocorre por ligações covalentes, mas sim por interações mais fracas como as hidrofóbicas dispersivas e ligações de hidrogênio

Dentre os três principais modelos estruturais (micelar, macromolecular e supramolecular) das SH, atualmente, o modelo supramolecular é o melhor aceito por pesquisadores que compõem a IHSS (IHSS, 2007). Contudo, de acordo com Baldotto MA e Baldotto LI (2014), tanto as estruturas macromoleculares quanto as supramoleculares estão sendo debatidas por esta associação de modo que ambas apresentam evidências e bases teóricas para a sua postulação. O que justifica alguns trabalhos recentes, como Canellas et al. (2015), Gotching (2018) e Poirier, Roumet e Munsun (2018), se basearem no modelo macromolecular para estabelecer a estrutura das SH.

2.2.2 Importância ambiental das substâncias húmicas

Apesar da discussão controversa a respeito dos mecanismos de formação das SH, bem como suas estruturas, já está esclarecido que essas substâncias são o principal reservatório de carbono na biosfera e constituem cerca de 70 a 90% da matéria orgânica do solo (KOCHANY, 2018). As SH desempenham diversas funções no ambiente, como o efeito sobre a estrutura e propriedades do solo; o auxílio da quebra de argila e solos compactados; a transferência de micronutrientes do solo para a planta; o aumento da retenção de água, das taxas de germinação e penetração de sementes; o estímulo do desenvolvimento de populações de microflora em solos; regulação dos ciclos globais de carbono e nitrogênio, e por último,

talvez uma das mais importantes, a característica de serem os agentes complexantes naturais mais distribuídos na natureza. Essa característica vem se difundido por ser alternativa natural no tratamento de águas residuais e biorremediação (HAYES; CLAPP, 2001; MENDEZ; HAVEL; PATOCKA, 2005; KOCHANY, 2018).

De acordo com Botero et al. (2010, 2013), outra importante funcionalidade que vem sendo atribuída às substâncias húmicas de turfa é a de fertilizantes comercializados como “orgânicos” ou “naturais”, enriquecidos com macro e micronutrientes e liberados para a planta de acordo com suas necessidades. Os autores demonstram elevada capacidade de liberação de nutrientes e complexação de metais que podem ser prejudiciais ao crescimento e desenvolvimento do cultivo. Esta aplicação, altamente atrativa, ainda não está regularizada no mercado, principalmente, devido à falta de dados científicos sobre mecanismos de liberação desses nutrientes essenciais pelas SH.

A polifuncionalidade das SH pode ser explicada pela diversidade de grupos funcionais presentes, em que vários métodos químicos, físicos e espectroscópicos vêm sendo utilizados na tentativa de determinar a composição e estrutura das SH. De acordo com Rice e Maccarthy (1991), os principais elementos presentes nas SH são o carbono e o oxigênio, seguidos por hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, conforme representado na Tabela 1.

Tabela 1- Composição elementar das substâncias húmicas (%).

Elemento	Ácidos Fúlvicos		Ácidos Húmicos		Humina	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo
C	46,2	35,1-75,7	55,1	37,2-75,8	56,1	48,3-61,6
O	45,6	16,9-55,8	35,6	7,9-56,6	34,7	28,8-45,1
H	4,9	0,4-7,9	5,0	1,6-11,7	5,5	14,2-7,3
N	2,5	0,5-8,2	3,5	0,5-10,5	3,7	2,9-6,0
S	1,2	0,1-3,6	1,8	0,1-8,3	0,4	0,1-0,9
H/C	1,3	0,8-2,1	1,1	0,1-1,9	1,17	0,8-1,7
O/C	0,8	0,2-1,1	0,5	0,1-1,2	0,46	0,4-0,6

Fonte: Adaptado de RICE; MCCARTHY, 1991.

Os principais métodos quantitativos empregados na caracterização da composição funcional das substâncias húmicas são: acidez total, esta é definida como o conteúdo de grupamentos carboxila mais as hidroxilas de natureza ácida e, tem como, procedimentos fundamentais para sua avaliação o método do hidróxido de bário, metilação e reação com o diborano. Em seguida, os grupamentos carboxílicos (-COOH), cujos procedimentos fundamentais são o método do acetato e o procedimento de metilação. Total de grupamentos hidroxila (-OH), tendo como principais procedimentos os métodos de acetilação e metilação.

Grupamentos hidroxila fenólicas (fen-OH), normalmente, estimados pela diferença entre a acidez total e o conteúdo de grupamentos carboxila. Hidroxilas alcoólicas (-OH ligado a radicais alifáticos), que também, podem ser estimadas a partir de dados anteriores, neste caso, o cálculo é feito com a diferença entre o conteúdo total de hidroxilas e o conteúdo de hidroxilas fenólicas. Grupamentos carbonila (C=O), estimados a partir de reações, geralmente, com hidroxilamina, fenilhidrazina e 2,4-dinitrofenilhidrazina. Por último, os grupamentos amino (-NH₂) livres, que através de estudos espectroscópicos feitos sobre a estrutura dos ácidos húmicos e fúlvicos evidenciam a presença de ligação N-H correspondente a grupamentos amino. Para determinar a quantidade deste grupamento, tem-se como principais procedimentos a reação com ácido nitroso, a formação de derivados orgânicos e o método colorimétrico com Cu²⁺ (-NH₂) (CANELLAS, et al., 2005b).

2.2.3 Interação entre substâncias húmicas e espécies metálicas

A presença de metais no ambiente está associada às atividades naturais e antropogênicas e esse número vem aumentando a cada dia, especialmente em solos, águas e sedimentos. Tal fato é preocupante devido ao potencial de toxicidade e efeitos negativos destes elementos à saúde e ao ambiente, também por serem passíveis de bioacumulação nos ecossistemas (BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016). Assim, é de suma importância compreender como os metais estão dispostos no ambiente e quais processos interferem na disponibilidade dos mesmos, de forma a prever o risco de contaminação ambiental decorrente de suas presenças e concentrações (PICCOLO, 1989; DAVIES; TOMLINSON, 1991).

Diferentes métodos já foram empregados para a remoção de metais do ambiente, tais como: reação de precipitação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, uso de agentes quelantes (EDTA), surfactantes sintéticos, dentre outros. Contudo, muitos destes métodos deixaram de ser boas alternativas por não serem ambientalmente satisfatórios, alguns não serem biodegradáveis e serem economicamente inviáveis devido ao custo elevado (KULIKOWSKA, et al., 2015). Na literatura já está bastante esclarecido que a principal característica das SH é o alto potencial de interação com íons metálicos, gerando assim um efeito significativo sobre o destino ambiental e mobilidade dos elementos presentes no ambiente (BOGG, 1985; BAHEMM; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016).

Como explicação dessa interação SH – metal (SH-M), alguns modelos já foram propostos por pesquisadores, como o modelo IV de Tipping e Hurley (1988) que trata as

interações em termos de sítios discretos que se ligam a prótons, determinando assim a carga líquida das moléculas. Em seguida, o modelo V proposto por Tipping et al. (1991) expandiu o intervalo de aplicação em relação ao pH, que no modelo IV era de 3,0 a 5,0, e passou a ser de 3,0 a 11,0. Além disso, neste modelo V, a interação de íons e SH por meio de complexação ocorre em sítios discretos alterados por atrações e/ou repulsões de natureza eletrostática, considerando interações inespecíficas devido ao acúmulo de contra-íons. Ainda de acordo com esse modelo, em que foram avaliados íons metálicos como Cd^{2+} e Pb^{2+} , os autores afirmam que os únicos sítios de ligação considerados são compostos pelos principais grupos de dissociação de prótons (COOH , fenólico-OH etc.) (TIPPING; HURLEY, 1992).

A proposta do modelo V, converge com a proposta de Stevenson (1994) ao afirmar que a capacidade das SH formarem complexos estáveis e móveis com íons metálicos é fruto da presença de grupamentos funcionais como carboxilas ($-\text{COOH}$); hidroxilas fenólicas, alcoólicas e enólicas ($-\text{OH}$); aminas (NH_2); S- e P- (BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016). Apesar das propostas de interação entre as SH e as espécies metálicas, o comportamento íon-ligante dificilmente é descrito e modelado devido à heterogeneidade dos materiais húmicos, além da ligação iônica ser dependente de diversas variáveis ambientais como pH, força iônica, concentração e tipo de íons metálicos, bem como a presença de íons competidores (MILNE; KINNIBURGH; TIPPIN, 2001).

Milne et al. (2001) defendem o modelo NICA–Donnan, o qual está baseado no modelo V de Tipping, porém, mais atualizado por ter avaliado o perfil de interação de uma série de íons com diferentes frações das SH, a saber AF e AH. Estes dados de frações individuais permitiram a elaboração de tal modelo com a publicação de parâmetros genéricos que explicaram o comportamento dos íons em estudo com as frações individuais das SH (BORŮVKA; DRÁBEK, 2004).

Weng et al. (2006) concluíram que o ácido húmico (AH) e o ácido fúlvico (AF) diferem em massa molar e composição, em termos de elementos e grupos funcionais. De acordo com estes autores, o AH é maior em massa molar e possui menor quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, em relação ao AF, assim como estabelecem os trabalhos de Kulikowska et al. (2015) e Bahemmat et al. (2016) ao afirmarem que os AF possuem maior capacidade de ligação com metais do que os AH por possuírem mais grupos reativos (como os grupos nitrogenados e carboxílicos). No entanto, deve-se considerar que as duas frações das SH são definidas apenas operacionalmente e representam misturas heterogêneas de moléculas orgânicas que sofrem influência de inúmeros fatores químicos e

ambientais cujos estudos ainda precisam ser mais extensos em diferentes ecossistemas no Brasil e no mundo.

A humina, apesar de ser a maior fração de MO (20 a 50% no solo), é a fração das SH menos estudada, provavelmente, devido à sua característica de baixa solubilidade no pH ambiental. Contudo, trabalhos vêm demonstrando que essa fração desempenha um papel importante na interação com espécies orgânicas e inorgânicas (DE LA ROSA, et al., 2003; ZHANG, et al., 2009).

Jacundino et al. (2015) demonstraram por meio de uma aplicação *in situ* que a humina pode ser empregada como agente quelante de metais potencialmente tóxicos em ambientes contaminados. Neste estudo, os autores avaliaram a interação de metais potencialmente tóxicos (Cu^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) com a fração humina oriunda do solo coletado no município de Taquaral no estado de São Paulo. Em estudo recente, o potencial da fração húmica como remediador ambiental também foi revelado ao diminuir a quantidade de fosfato em águas domésticas coletadas em uma estação de tratamento de esgoto no estado de São Paulo (OLIVEIRA, et al, 2017).

Independente do ambiente em que o estudo será realizado, fatores essenciais precisam ser considerados em avaliações de monitoramento com SH e suas respectivas frações. Neste caso, além dos fatores ambientais como pH, potencial redox, competição com outros íons metálicos e composição química do compartimento ambiental, a interação dependerá da característica do íon a interagir, da origem das SH e distribuição de suas frações, as quais serão fundamentais para direcionar o tipo e capacidade de interação com o possível contaminante.

Por outro lado, ainda que todos esses fatores sejam observados, a diversidade dos compartimentos ambientais e ausência de uma estrutura exatamente definida para a classe das SH inviabilizam o estabelecimento de modelos de interação Metal-SH padronizados para todos os ambientes, também por se tratarem de ecossistemas dinâmicos.

2.2.4 Métodos utilizados para determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas

A matéria orgânica refratária, presente nos compartimentos ambientais de água e solo, exerce forte influência sobre o transporte, a reatividade e a disponibilidade das espécies metálicas presentes no ambiente. Com isso, diferentes métodos analíticos são empregados para a determinação de íons metálicos livres, fração de espécies lábeis e capacidade de

complexação (CC). Esta pode ser feita de maneira direta, após uma etapa de tratamento (acidificação/filtração) ou por etapas de separação seguidas de quantificação. Dentre os métodos passíveis de análise direta, têm-se as técnicas de redissolução nernstiana na ausência de gradientes (AGNES) e a cronopotenciometria de redissolução anódica (SCP) que, ao serem combinadas, permitem a quantificação dos íons metálicos livres. Contudo, os métodos mais utilizados para determinação desses íons metálicos livres são filtração, ultrafiltração, cromatografia e difusão em filmes finos por gradiente de concentração. Para quantificação dos mesmos, são mais empregados os métodos eletroanalíticos (como SCP, eletrodo íon seletivo e técnicas voltamétricas) e métodos espectrométricos (como absorção e fluorescência atômica com sistema de atomização em forno de grafite e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) (PINHEIRO, et al., 2017; ROSA, et al, 2017).

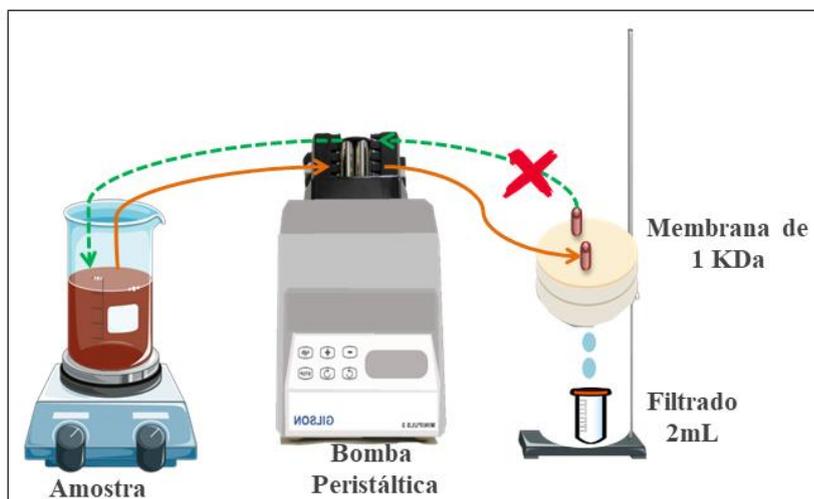
Tuschall et al. (1983), desenvolveram dois métodos para avaliar a complexação de íons Cu(II) por matéria orgânica dissolvida em amostras de água de pântano, na Flórida. Neste estudo, foram desenvolvidos o método de ligante competidor com detecção espectrofotométrica diferencial e o método de ultrafiltração em fluxo contínuo (UF), tendo este último apresentado melhor desempenho no que tange à ligação metal-MO e, portanto, melhor capacidade de complexação.

Nos anos de 1998 e 1999, Burba et al., realizaram um estudo em duas etapas referentes à filtração de substâncias húmicas aquáticas e espécies metálicas por meio de membranas. Na primeira etapa, os autores realizaram o fracionamento analítico por meio de ultrafiltração sequencial e na segunda avaliaram as constantes de estabilidade condicional utilizando ultrafiltração. A partir dos dados deste estudo, os autores concluíram que UF é uma técnica eficiente e confiável para a avaliação das funções de estabilidade do complexo metal-SH, tendo como principais vantagens a possibilidade de medir constantes de estabilidade em águas sob condições semelhantes ao ambiente e sua aplicabilidade a uma gama de metais.

Em 2001, Burba e outros colaboradores avançaram nos estudos de complexação metal-SH e nesta ocasião desenvolveram um procedimento de ultrafiltração em fluxo tangencial (TF- UF), representado na figura 5. Esta técnica foi considerada uma boa alternativa para determinação dos parâmetros de complexação em material orgânico de sistemas aquáticos e solo. Ademais, apresenta algumas vantagens em relação à ultrafiltração convencional, como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos de polarização e/ou entupimento das membranas, menor volume do filtrado, maior rapidez na filtração e capacidade de análise *in situ*. Dentre essas vantagens, o que faz a UF ser a técnica ideal para os estudos de complexação metal-SH é a possibilidade de uso de qualquer ligante e metal, o

fato de não perturbar o equilíbrio de complexação e ainda, apresentar limites de detecção para os metais compatíveis com a técnica empregada na determinação dos mesmos. (NIFANTEVA et al, 2001; BURBA; BERGH, 2002; ROMÃO, et al, 2003).

Figura 5 - Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial.



Fonte: Adaptado de BOTERO, 2010.

A complexação entre sítios ligantes das SH e íons metálicos pode ser representada de acordo com a equação 1 e com base no balanço de massa é possível estimar a constante (K) de estabilidade do complexo metal-SH.



$$K = \frac{[M_m L_l]}{[M]^m [L]^l} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, M, L e ML são, respectivamente, a concentração do metal livre em solução, os sítios de ligação das SH disponíveis e os complexos formados. A estabilidade dos complexos metal-SH é uma função elaborada de fatores termodinâmicos e cinéticos somados aos processos ambientais (BURBA, et al., 2001).

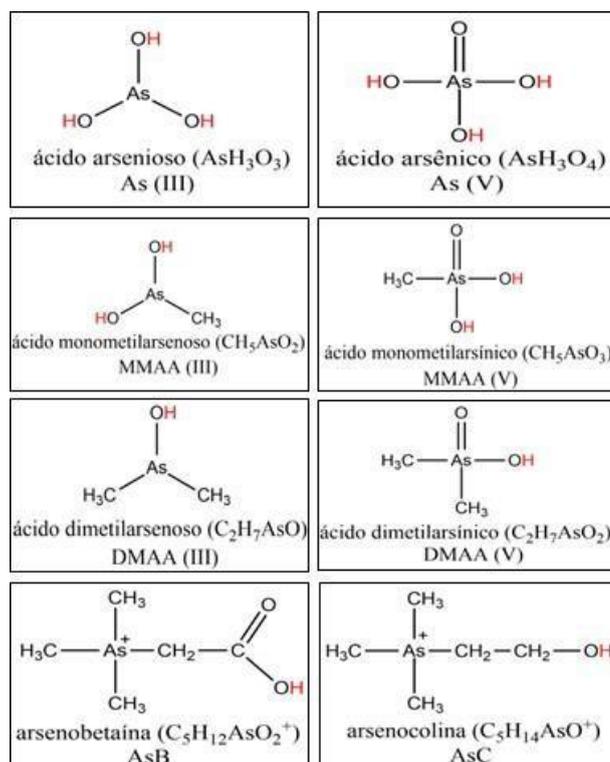
Muitos dados de complexação encontrados na literatura são obtidos atribuindo aos sítios complexantes a função de ligantes dissolvidos em uma solução, desconsiderando a interação entre os sítios e negligenciando a influência da carga elétrica da molécula na reação de complexação (BOTERO, 2010). Diversos modelos matemáticos são utilizados para estimar constantes de estabilidade dos complexos metal-SH, dentre os quais, pode-se dizer que um dos mais discutidos na literatura é o proposto por Scatchard. Este modelo se baseia na

formação dos complexos entre SH e íons metálicos na proporção 1:1 e a capacidade de complexação é determinada plotando-se uma curva da concentração do metal livre (mmol L^{-1}) versus a concentração total do metal adicionado (mmol L^{-1}) e a partir das intersecções tangenciais das duas secções do gráfico linear obtêm-se a CC, o que corresponde ao surgimento do íon metálico livre (ROMÃO, 2003).

2.3 Arsênio

O arsênio (As) é um elemento classificado como semimetal, por possuir propriedades metálicas e não metálicas, sólido à temperatura ambiente e de coloração cinza. Este elemento está distribuído na natureza, normalmente combinado com outros elementos e na forma de diferentes espécies (Figura 6). O perfil de toxicidade e bioacumulação está diretamente ligado ao tipo de espécie.

Figura 6 - Principais espécies de arsênio encontradas no ambiente.



Fonte: Autora, 2019

Quando combinado a carbono e hidrogênio é classificado como arsênio orgânico e quando combinado a oxigênio, cloro ou enxofre é classificado como arsênio inorgânico. O mesmo está presente no ambiente desde a época de 400 a.C., sendo amplamente conhecido

entre o final do século XIX e meados do século XX, quando era utilizado como agente terapêutico no tratamento de diversas doenças. Contudo, por volta de 1820, apareceram os primeiros relatos de que esse elemento tinha uma possível ação cancerígena ao correlacionar o diagnóstico desta doença a indivíduos que haviam utilizado medicamentos à base de As para o tratamento de dermatoses, entre outras doenças. Em 1938 Arguello et al., descreveram o arsenicismo crônico regional endêmico na província de Córdoba, Argentina, em que 323 casos de epitelomas estudados nos pacientes argentinos, aproximadamente 12 % ocorreram em indivíduos com evidências de intoxicação arsenical (GONTIJO; BITTENCOURT, 2005; KESICI, 2016).

Atualmente, com o comprometimento da qualidade ambiental, a vida humana está exposta a diversos tipos de elementos nocivos como o arsênio, cujas principais fontes de contaminação por estes elementos tóxicos não podem ser evitadas, devido à maioria ser essencial ao homem (muitos alimentos, água e ar). Apesar de ser utilizado em medicamentos, fabricação de dispositivos semicondutores, conservante de madeira, produção de herbicidas, pesticidas, fungicidas e outros, o arsênio vem perturbando a vida humana com seu acúmulo no ambiente (PAUL; SARKAR, 2016).

2.3.1 Inserção do arsênio no solo

Antes das ações antrópicas serem identificadas e acarretarem efeitos sobre o equilíbrio da natureza, o arsênio já estava presente no ambiente, ainda que em baixas concentrações, por meio de diferentes matrizes, como crosta terrestre, solo, sedimentos, água, ar e organismos vivos (SUZUKI, et al., 2002). Em sua ocorrência natural, este elemento geralmente encontra-se associado a outros elementos químicos, especialmente em minérios. Contudo, em decorrência das atividades antrópicas, assim como alguns metais, o arsênio deixou de ser apenas um elemento traço encontrado na natureza e passou a ser um fator preocupante para a biota e para a saúde humana (CUNHA; DUARTE, 2008; FARIAS, et al., 2012).

Diversos fatores contribuíram para o acúmulo de arsênio no solo, podendo-se destacar atividades difusas e pontuais antropogênicas, como a utilização desenfreada de pesticidas, lixiviação de resíduos industriais e domésticos, processamento de minério e as fontes difusas naturais, como por exemplo, os processos de erosão e lixiviação (CUNHA; DUARTE, 2008; FARIAS, et al., 2012). Contudo, já foi relatado que as atividades de mineração e fundição contribuíram significativamente para a elevação dos níveis de As no solo (YANG, et al. 2018).

Como relatado por Kesici (2016), em áreas de mineração, locais de fundição e zonas industriais existem altos níveis de arsênio no solo, fazendo com que este compartimento ambiental seja considerado como fonte/origem de contaminação de As em recursos hídricos, frutos do mar, cereais e aves de capoeira, dentre outras matrizes. Essa evidência se tornou uma preocupação mundial, uma vez que um grande número de pessoas é exposto cronicamente ao arsênio seja por via oral, respiratória ou dérmica. De acordo com estudos realizados, essa exposição pode aumentar o risco de doenças, como lesões de pele, hipertensão, doença arterial periférica, doenças cardiovasculares, diabetes, alguns tipos de câncer, danos ao sistema reprodutivo e, a depender do grau de exposição e da concentração, pode ser letal (KESICI, 2016; YANG et al., 2018).

2.3.2 Especificação e toxicidade do arsênio

Antigamente, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser suficiente, no entanto, já se sabe que esta informação é limitada, principalmente quanto ao seu comportamento no ambiente e aos danos que podem causar à biota e à saúde humana. Para contornar esta limitação, se faz necessário investigar não apenas a concentração total, como também as formas químicas apresentadas pelo referido elemento, de maneira que seja possível estimar os riscos associados à presença dele no ambiente. A partir dos ensaios de especificação, é possível então inferir sobre a identidade e quantidade das diferentes formas químicas, estabelecendo uma relação com a toxicidade, mobilidade e disponibilidade do analito (BARRA, 2000).

No ambiente, a mobilidade e a toxicidade dos elementos são altamente dependentes de seu estado de oxidação e de sua estrutura química. Em particular, o As pode ocorrer em quatro diferentes estados de oxidação (As^{5+} , As^{3+} , As^0 e As^{3-}), os quais dependem essencialmente do pH do meio e do potencial de oxirredução (FARIAS et al., 2012). Em sua forma elementar, o As pode ser encontrado de três formas alotrópicas (alfa, beta ou gama) e as demais espécies irão depender do meio em que se encontram.

Recentemente, um composto de arsênio desconhecido foi isolado e identificado como homoarsenocolina e, de acordo com autores, esse pode ser um intermediário chave para maior elucidação dos mecanismos de biotransformação do arsênio (BRAEUER et al., 2018). A tabela 2 apresenta as principais formas de arsênio encontradas na literatura, sendo os oxiácidos de As(III) e As(V) os mais encontradas no ambiente. Estas espécies podem se

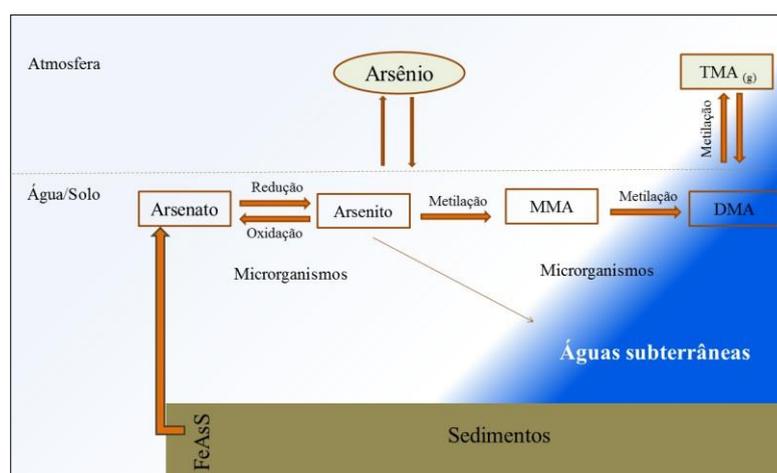
interconverter sob condições oxidantes ou redutoras além de sofrer processos de metilação, como representado na figura 7 (ASSIS, 2006).

Tabela 2 - Principais espécies de arsênio encontradas no meio ambiente.

Composto	Abreviatura	Fórmula Química
Ácido arsenioso	As (III)	H_3AsO_3
Ácido arsênico	As (V)	H_3AsO_4
Ácido monometilarsínico	MMA (V)	$CH_3AsO(OH)_2$
Ácido dimetilarsínico	DMA (V)	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Ácido monometilarsenoso	MMA (III)	$CH_3As(OH)_2$
Ácido dimetilarsenoso	DMA (III)	$(CH_3)_2AsOH$
Arsenocolina	AsC	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$
Arsenobetaína	AsB	$(CH_3)As^+CH_2COO^-$
Arsina e derivados	$AsH_3, MeAsH_2, MeAsH$	$(CH_3)_3^xAsH^{3-x}$ (x=0-3)
Ácido fenil arsênico	PAA	$C_6H_5AsO(OH)_2$

Fonte: Adaptado de ASSIS, 2006.

Figura 7 - Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do arsênio no ambiente.

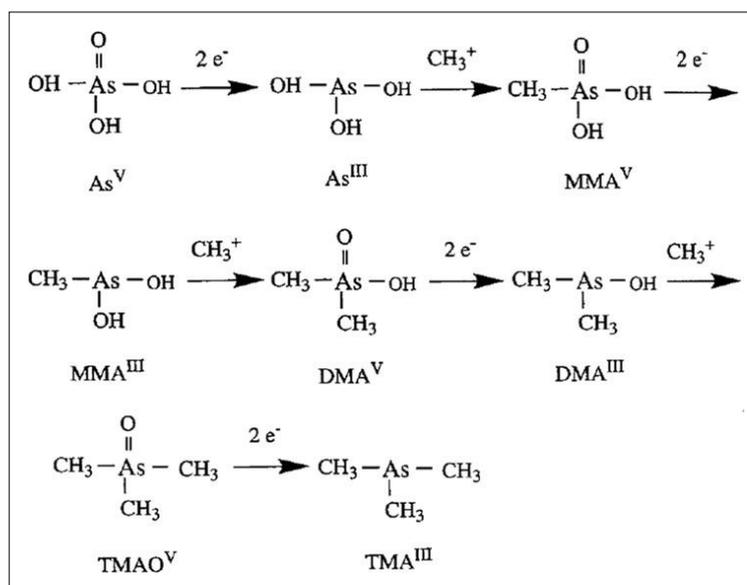


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2012.

Em geral, as espécies inorgânicas de As são mais tóxicas do que as espécies orgânicas. Dentre as formas inorgânicas, o arsenito (As(III)) é considerado mais tóxico do que o arsenato (As(V)). Espécies orgânicas metiladas na forma pentavalente, como o ácido monometilarsínico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), são menos tóxicas que as espécies inorgânicas. No entanto, as formas trivalentes dos metabólitos metilados, MMA (III) e DMA (III), são consideradas extremamente tóxicas. Os compostos organoarsênicos como arsenobetaína (AsB) e arsenocolina (AsC) são geralmente considerados atóxicos. Assim, a toxicidade das espécies químicas relevantes decresce na seguinte ordem: compostos de As(III) inorgânico > compostos de As(V) inorgânico > compostos de As(III) orgânico > compostos de As(V) orgânico (SUZUKI, 2002; BORBA, 2009; FERREIRA et al., 2012).

A metilação do arsênio envolve uma redução de dois elétrons da espécie de arsênio pentavalente para a espécie trivalente, seguida da adição oxidativa de um grupo metil ao arsênio (Figura 8). A proteína glutatona pode atuar como um agente redutor e a S-adenosilmetionina (SAM) é a doadora do grupo metil. Assim, os metabólitos MMA (V) e DMA (V) eram comumente observados na urina humana, entretanto, devido à falta de técnicas analíticas e metodologias disponíveis em amplo uso, pouco se sabia sobre os intermediários propostos (MMA (III)) e (DMA (III)). Com isso, os autores Le et al. (2000) desenvolveram uma técnica que permitiu a especiação de arsênio e concluíram que as espécies metiladas trivalentes (MMA e DMA) são mais tóxicas do que o arsênio inorgânico, devendo-se avaliar a metilação como uma opção de desintoxicação, sendo apoiado posteriormente por MANDAL et al. (2001). Portanto, é essencial monitorar tanto a concentração total de As quanto a especiação em amostras ambientais e biológicas (YANG et al., 2018).

Figura 8 - Mecanismo de biotransformação de arsênio inorgânico.



Fonte: LE, et al., 2000.

2.3.3 Adsorção de Arsênio em matéria orgânica

Ao contrário dos contaminantes orgânicos, metais e alguns elementos não sofrem degradação microbiana ou química e persistem por muito tempo nos solos após sua introdução. Com uma maior conscientização do público sobre as implicações do solo e água contaminados na saúde humana e animal, tem havido um crescente interesse da comunidade

científica no desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de solos e águas contaminados com semimetais (BOLAN, et al., 2013).

Diferentes processos convencionais foram utilizados para a remoção de semimetais, em particular o arsênio, dos corpos aquáticos, solos e sedimentos. Esses incluem a precipitação química, troca iônica eletrocoagulação e adsorção. No entanto, a adsorção é considerada como o melhor procedimento disponível para a remediação súbita de solos contaminados por esses semimetais devido a sua alta eficiência de remoção, flexibilidade, baixo custo e facilidade operacional (HAO et al., 2016; HAO, et al., 2018). Ademais, de acordo com Chen et al. (2016) e Hao et al. (2018), a técnica de adsorção combinada com a técnica de ultrafiltração revela-se uma estratégia analítica promissora para a remoção de As presente nos efluentes.

A adsorção do As nos solos naturais desempenha um papel importante na mobilidade, toxicidade e disponibilidade desse elemento no ambiente. Contudo, esse desempenho é dependente das propriedades físico-químicas dos solos como pH, matéria orgânica, tipo de solo, presença de outros metais, presença de óxidos hidratados e/ou hidróxidos, dentre outros (DOUSOVA et al., 2012; LÁZARO et al., 2016).

Trabalhos recentes demonstram que a mobilidade de As inorgânico diminui na presença de matéria orgânica, e que essa diminuição é intensificada na presença de óxidos de ferro e alumínio, mas ressaltam que esse comportamento pode ser alterado a depender do tipo de solo (DOUSOVA et al., 2012; HAO et al., 2016). De acordo com Bolan et al. (2013) e Wang et al. (2018), a mobilidade das espécies inorgânicas de As na presença de grupos fosfato pode ser alterada especialmente em função do tipo de solo (cargas envolvidas) e pH do meio.

Para obtenção de dados modelo e mais conclusivos que possam ser aplicados a diferentes regiões, ou ao menos para ampliar o quantitativo de referências nesta temática, mais estudos de sorção nas estratégias de remediação de solo são necessários. Neste sentido, autores têm utilizado modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordens e isotermas de Langmuir e Freundlich (DOUSOVA et al., 2012; LÁZARO et al., 2016). Dentre tais modelos, a equação de pseudo-segunda ordem tem-se mostrado bem descrita para esse tipo de adsorção tendo como vantagens o fato de não haver problema em atribuir uma capacidade de adsorção efetiva, a constante de taxa de pseudo-segunda ordem e a taxa de adsorção inicial. Todos esses parâmetros podem ser determinados a partir da equação sem serem conhecidos previamente (HO, 2006; HAO et al., 2016; WANG et al., 2018).

2.3.4 Complexação de arsênio por matéria orgânica

As interações de substâncias tóxicas ambientais com substâncias orgânicas afetam a especiação, dinâmica, toxicidade, mobilidade e destino destas substâncias no ambiente. Dentre as interações baseadas em fenômenos de adsorção, reações de troca iônica e complexação, já mencionadas, estas últimas merecem destaque por afetarem profundamente a geoquímica dos íons metálicos em nível de solubilidade, carga e potencial redox (Bezerra, 2009).

A natureza instável dos compostos de arsênio torna difícil o tratamento desse metaloide nos ecossistemas terrestres e no meio aquático, principalmente, por se tratarem de ambientes com características e peculiaridades e diversas. Desse modo, estudos individuais são necessários para a elucidação das reações de complexação que ocorrem em um determinado ambiente com destaque para a interação da matéria orgânica e substâncias húmicas com as diferentes espécies presentes neste ambiente (AREDES; KLEIN; PAWLIK, 2012).

De acordo com Fakour e Lin (2014), a mobilidade do arsênio no ambiente é controlada, principalmente, pela sorção em superfícies de óxidos metálicos. No entanto, a matéria orgânica natural, de vasta ocorrência no ambiente, é um dos fatores mais importantes na estabilidade do arsênio por influenciar bastante na mobilidade e disponibilidade deste elemento. Lin et al. (2004) e Aredes et al. (2012) também relataram que a adsorção de espécies inorgânicas de arsênio no ambiente é aumentada na presença de óxidos de ferro e sugerem que cátions como Ca(II), Mg(II) e especialmente, Fe(III), Al(III) e Mn(II) atuam na formação de pontes catiônicas na complexação entre arsênio e substâncias húmicas. Por outro lado, ânions como H_2PO_4^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} competem com os ânions de arsênio pela sorção na superfície da MO. De acordo com Watanabe et al. (2017) e Robles et al (2018), as frações moleculares de substâncias húmicas alteram significativamente a toxicidade de As, de modo que foi reduzida em presença de substâncias húmicas de massa molar superior. Já os ácidos húmicos e fúlvicos, a depender das condições do meio, podem aumentar a solubilidade dessas espécies tóxicas no ambiente. Desta forma, a complexação de espécies de As com SH de solo e a natureza destas interações ainda precisa ser bastante explorada, mesmo havendo dados recentes, como os descritos acima, com esta temática.

2.3.5 Técnicas de detecção para a determinação das diferentes espécies de arsênio

Por se tratar de elemento que se apresenta em diferentes formas químicas no ambiente e em baixas concentrações, a determinação de As em matrizes ambientais ainda é um desafio para a Química Analítica.

De forma geral, os métodos espectrométricos são os mais empregados para determinação de As. Estes métodos que se baseiam na interação da radiação eletromagnética com o analito presente na amostra, normalmente requerem uma etapa prévia de tratamento da amostra de forma a disponibilizar o analito para detecção e posterior quantificação.

Em se tratando de amostras ambientais, a literatura apresenta principalmente estudos envolvendo determinação de As por técnicas de elevada sensibilidade, a exemplo da espectrometria de fluorescência atômica (AFS) (DOUSOVA, et al, 2016), da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua de alta resolução (HR-CS GF AAS) (SCHNEIDER, et al, 2018) e da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (WEN; ZHU, 2018). Uma técnica também bastante utilizada para a determinação de As é a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (WANG, et al, 2018) a qual também apresenta elevada sensibilidade e ainda há a vantagem de permitir a especiação deste analito quando acoplada à técnica de separação adequada, como cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC-ICP-MS).

A escolha da técnica depende não apenas da disponibilidade de equipamento, mas também do nível de sensibilidade exigido para a análise, tipo de amostra e complexidade de tratamento, dentre outros aspectos. Nesse sentido, a espectrometria de fluorescência atômica se destaca para a determinação de As em amostras ambientais, pela elevada sensibilidade, em especial quando acoplada à geração de hidretos (HG-AFS), a exemplo do trabalho desenvolvido por Correia et al (2010). O módulo de geração de hidretos permite a eliminação do efeito da matriz da amostra devido à formação do hidreto volátil que é transportado à célula de atomização de onde o analito, na forma atômica, segue ao sistema de detecção para determinação de sua concentração total. Dentre as principais vantagens da técnica de geração de vapor estão: (I) eliminação do efeito de matriz, uma vez que apenas o analito forma hidreto e passa a ser o único elemento da amostra a ser transferido para célula de atomização, ou minimização deste efeito, quando há mais de um elemento na amostra passível de formar hidreto; (II) excelente introdução da amostra, chegando até 100% de aproveitamento da amostra; (III) apresenta menores limites de detecção em decorrência da maior sensibilidade; (IV) pode ser acoplada a qualquer método de espectrometria atômica e ainda ser hifenada a técnicas de separação que viabilizam a especiação do analito (TAKASE, 2002).

3. JUSTIFICATIVA

Diferentes tipos de elementos traço são encontrados no ambiente, os quais desempenham papéis essenciais à vida. No entanto, alguns desses elementos, a exemplo do arsênio (As) mesmo em baixas concentrações podem oferecer risco de contaminação ambiental e, infelizmente, diferentes tipos de atividades naturais e antropogênicas vêm contribuindo para o aumento de sua concentração e disponibilidade.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável pelo controle ambiental, estabelece a concentração máxima de arsênio permitida em solos e águas. Contudo, essa concentração refere-se a As total e já se sabe que a toxicidade desse elemento é dependente da forma química como se apresenta no meio. Diante disso, estudos de especiação de arsênio no ambiente vêm sendo desenvolvidos com maior frequência. As SH por estarem presentes no ambiente em abundância, perfazerem cerca de 75 a 90% da MOS e serem conhecidas pela capacidade de complexar íons metálicos, vêm se tornando uma matriz promissora nos estudos de complexação e adsorção, com finalidade de averiguar a disponibilidade e a mobilidade das espécies de arsênio. No entanto, fatores presentes no ambiente natural como a composição da MON, pH, salinidade, íons competidores, potencial redox e alguns outros, podem influenciar, fortemente, a interação entre as espécies de arsênio e as SH.

Assim, diante dessa problemática, observou-se a necessidade de avaliar a interação e a capacidade de complexação entre as espécies de arsênio e as SH extraídas de turfa, mediante a variação de alguns desses fatores encontrados no ambiente. Para que esses resultados sirvam como alerta e orientação para estudos futuros.

4. OBJETIVOS

4.1 Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a interação e a capacidade de complexação entre as substâncias húmicas de turfa e as diferentes espécies de arsênio orgânico e inorgânico, ao variar pH, salinidade e alguns íons competidores

4.2 Específicos

- Otimizar a condição experimental de geração de hidretos de As inorgânico (As(III) e As(V)), e As orgânico (ácido monometilarsínico (MMA(V)) e ácido dimetilarsínico (DMA(V)), para detecção das espécies individuais por HG-AFS;
- Avaliar a capacidade de conversão das espécies de As pentavalentes nas respectivas espécies trivalentes de modo a viabilizar a especiação futura nas frações inorgânica e orgânica por HG-AFS;
- Avaliar a interação de As (III), As(V), MMA(V) e DMA(V) individualmente, com as substâncias húmicas de turfa (SH) em diferentes concentrações de As e de SH;
- Avaliar o tempo necessário (estudo cinético) para o equilíbrio entre as espécies de As e SH;
- Avaliar a interação de As (III), As(V), MMA(V) e DMA(V), individualmente, com as SH em diferentes condições de pH;
- Avaliar a capacidade complexante das SH pelas espécies de As, ao variar pH, salinidade e íons competidores.

5. EXPERIMENTAL

A limpeza de vidrarias e preparo de soluções foram realizadas com água ultrapura (18,2M Ω . cm), Mater System MS2000 (Gehaka, São Paulo, Brasil).

5.1 Descontaminação de materiais

Um dos aspectos importantes que antecede a apresentação dos resultados refere-se à etapa de descontaminação das vidrarias e materiais de laboratório empregados nos experimentos. Com isso, todas as vidrarias e tubos de polietileno utilizados nos experimentos foram lavados com detergente comercial, enxaguados com água da torneira e imersos em banho ácido (HNO₃ 10% v/v) por, no mínimo, 12h. Ao retirar do banho ácido, o material foi lavado com água ultrapura e seco à temperatura ambiente sobre bandejas previamente descontaminadas. Este procedimento visou a eliminação de possíveis erros nas análises em consequência de contaminação na etapa de limpeza ou de descontaminação inadequada dos materiais, especialmente por se tratar de analitos em concentração traço e da utilização de uma técnica de alta sensibilidade.

5.2 Reagentes e preparo das soluções

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico. Soluções padrão de cada espécie de As foram preparadas a partir de seus respectivos padrões comerciais. As(III) inorgânico foi preparado a partir da solução padrão de óxido de As (III) (SpecSol, São Paulo - Brasil); o padrão de As(V) inorgânico foi preparado a partir do arseniato de potássio monobásico; o DMA(V) foi obtido a partir do ácido cacodílico e o MMA(V) a partir do arseniato de metil dissódico (todos Sigma Aldrich, Missouri-EUA).

As soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ das espécies MMA(V) e DMA(V) foram preparadas pela solubilização de, respectivamente, 0,039 g e 0,018g do sólido da espécie em 10 mL de água ultrapura. Para As(III) e As(V), o padrão já foi obtido comercialmente na concentração de 1000 mg L⁻¹.

Para quantificação das espécies de arsênio por meio da HG-AFS, foram preparadas, a cada dia de análise, as seguintes soluções: HCl 3,5 mol L⁻¹ a partir de HCl concentrado (Merck, Darmstadt-Alemanha), NaBH₄ 1,2% (m/v) solubilizado em 0,1 mol L⁻¹ de NaOH (ambos Alphatec, Rio de Janeiro-Brasil), assim como, as soluções de KI 50% (m/v) e C₆H₈O₆ 10% (m/v) (Sigma Aldrich, Missouri-EUA).

Na etapa de otimização da HG, as mesmas soluções descritas acima foram preparadas nas seguintes concentrações, com base no manual do equipamento PSA 10.055 MILLENNIUM EXCALIBUR (Flórida, EUA).

- HCl: 10, 15, 20 e 30% (v/v)
- NaBH₄: 0,7 e 1,2% (m/v)

Nos estudos de efeito de salinidade e íons competidores na capacidade de complexação das SH por íons de As, utilizou-se os seguintes reagentes: NaCl (Labsynth, São Paulo-Brasil); CaCO₃; Ca(NO₃)₂ e (CH₃COO)₂Zn (Merck, Darmstadt-Alemanha); Na₂SO₄ (Vetec, Rio de Janeiro-Brasil); FeCl₃ e AlCl₃ (Sigma Aldrich, Missouri-EUA).

5.3 Procedimentos

5.3.1 Amostra

Os procedimentos experimentais foram realizados com uma amostra de SH previamente caracterizada, cedida pelo Prof. Dr. Wander Gustavo Botero, da Universidade Federal de Alagoas - campus Arapiraca.

A amostra foi obtida conforme breve descrição, a seguir: Vinte e cinco quilos de amostra de turfa foram coletados na região do rio Mogi, no município de Ribeirão Preto, estado de São Paulo, Brasil. As amostras foram então transferidas para bandejas de madeira e, após secagem ao ar, colocadas em uma peneira de plástico com uma malha de 2mm. As SH foram extraídas seguindo o procedimento recomendado pela *International Humic Substances Society* (IHSS). As frações húmicas e fúlvicas foram purificadas transferindo-as para tubos de diálise (12 KDa) e dialisadas contra a água a fim de eliminar sais solúveis. A água externa foi substituída por água nova por três vezes após períodos de 3 a 5h. Em seguida, a cada 12h a água externa era substituída por água nova até que nenhum íon cloreto (Cl⁻) pudesse ser detectado. Por fim, realizou-se a caracterização das amostras (Tabela 3), onde determinou-se o teor de matéria orgânica, análise elementar (percentagem de C, H e O), análise espectroscópica (E₄/E₆) e ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN ¹³C).

Tabela 3 – Caracterização das substâncias húmicas por matéria orgânica, razão atômica calculada a partir de dados de análise elementar, grupos funcionais quantificados por dados de RMN e razão E₄/E₆.

Parâmetro	Método	Substâncias Húmicas
MO (%)	Calcinação	78,70
H/C	Análise elementar	1,16
C/O		0,81
Alifático (%)	RMN ¹³ C	23,7
Éter (%)		4,2
Aromáticos		61,6
Carboxílicos, éteres e amida (%)		10,5
E ₄ /E ₆	UV-VIS	3,47

Fonte: Adaptado de SOUZA, et al., 2016.

5.3.2 Otimização das condições experimentais para determinação de As por HG-AFS

Para a quantificação das espécies de arsênio por HG-AFS, primeiramente, foram otimizadas as condições instrumentais em função dos três tempos responsáveis pelo ciclo de geração de vapor, sendo estes, tempo de *delay* (10 e 15s), tempo de análise (15 e 25s) e tempo de memória (30 e 40s).

Em seguida, para a quantificação das espécies inorgânicas, variou-se a concentração de HCl (10, 15, 20 e 30% m/v) e de C₆H₈O₆ (10, 25, 30 e 40% m/v). Nessa etapa, fixou-se os parâmetros instrumentais e as concentrações dos demais reagentes.

Após a etapa inicial de otimização da HG para determinação das espécies de As avaliadas com melhor sensibilidade, prosseguiu-se com a avaliação do efeito de matriz.

5.3.3 Avaliação do efeito de matriz

A avaliação do efeito da matriz foi realizada em função do As(III) e para tanto, foram preparadas quatro curvas analíticas com padrões de 0, 5, 10, 15, 20 e 25 µg L⁻¹. Cada curva foi submetida à mesma alíquota de SH (50 µL), porém, em concentrações diferentes (20 50, 70, e 100 µg L⁻¹). Em seguida, a quantificação era realizada por HG-AFS.

5.3.4 Ensaio de interação As-SH em função da concentração e do pH

Para os ensaios de interação e complexação entre as substâncias húmicas de turfa e as espécies de arsênio (As-SH), utilizou-se a técnica de ultrafiltração em fluxo tangencial (TF-UF) por meio de procedimento proposto por Burba et al. (1995). O sistema consistiu na adição de uma solução de SH de concentração conhecida e uma solução do respectivo padrão

de As em um béquer e este sistema foi mantido sob agitação em uma mesa agitadora IKARH modelo Basic KT/C (São Paulo, Brasil). Em seguida, a solução foi bombeada com auxílio de uma bomba peristáltica Gilson modelo Miniplus 3 (Sartorius Ultrasart X), a 30 rpm, para um sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1KDa, conforme esquema representado na Figura 5 (pg 14).

Os experimentos de interação foram realizados em batelada nos quais as concentrações de SH avaliadas foram 100, 200 e 500 mg L⁻¹ e as concentrações de As variaram de acordo com a espécie em estudo. Para As(III) foram avaliadas as concentrações de 2,5; 25; 50 e 250 µg L⁻¹ e para as demais espécies de As, apenas testou-se 25 e 50 µg L⁻¹. As amostras de SH foram transferidas para um béquer ao qual se adicionou 200 mL de água ultrapura e a alíquota da espécie de As em estudo (As(III), As(V), MMA ou DMA). As concentrações estudadas de As estão baseadas em um ambiente com concentrações abaixo e acima do permitido pelo CONAMA n°357/2005 em áreas de cultivo e pesca (0,14 µg L⁻¹), a fim de simular, respectivamente, um ambiente não contaminado e um ambiente contaminado por este elemento químico

Para avaliação do estudo cinético na interação As-SH, o sistema descrito acima foi submetido a três condições de pH (5,5; 7,5 e 10,5) mediante ajuste da solução de trabalho com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Alíquotas de 2,0 mL foram removidas em tempos pré-determinados (0, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos) e armazenadas em tubos de polietileno para que, ao final dos ensaios (420 minutos), fosse determinada a concentração total de As por HG-AFS.

5.3.5 Capacidade complexante de SH por íons de arsênio

Para determinar a capacidade máxima das SH em complexar as espécies de arsênio, 200 mL de uma solução de SH (100 mg L⁻¹) foram submetidos ao procedimento de FT-UF. Para verificar a influência do pH nas reações de complexação, os experimentos foram realizados nos valores de pH = 5,5; 7,5 e 10,5. Alíquotas de 2 mL ultrafiltradas pelo sistema já representado na Figura 5 foram removidas antes da adição de arsênio (tempo zero), sendo consideradas como o branco analítico do procedimento. Em seguida, uma solução estoque (50 mg L⁻¹) da espécie de As em estudo foi utilizada para adições sucessivas à solução sob FT-UF, de modo que a concentração final de cada ponto que constituiu a curva analítica fosse 5, 10, 25, 50, 100, 200 e 400 µg L⁻¹. Após cada adição, deixou-se o sistema sob agitação por 30 minutos para atingir o equilíbrio de complexação. Alíquotas de 2,0 mL de cada ponto foram

coletadas e determinou-se a concentração de arsênio livre por HG-AFS. A concentração de As complexado pelas SH foi calculada através da diferença entre concentração de As adicionado (As_{adic}) e As livre (As_{livre}).

5.3.6 Efeito da força iônica

Para avaliar a influência da força iônica na complexação de As(III) por SH, variou-se a concentração de NaCl em três concentrações, simulando uma água doce (0,4%), água salobra (16%) e água salina (32%) segundo a resolução do CONAMA n°357/2005. Para a realização do experimento, procedeu-se da mesma maneira do procedimento descrito na secção 5.3.5, tendo como diferença o valor de pH, o qual foi fixado 5,5 e a adição de NaCl na solução de SH (100 mg L^{-1}) em concentrações pré-estabelecidas (0,4, 16 e 32%).

5.3.7 Efeito de íons competidores

Para avaliação do efeito dos íons competidores, também, procedeu-se da mesma maneira descrita na secção 5.3.5, contudo, nesse estudo preparava-se uma solução de SH (100 mg L^{-1}) juntamente com um dos íons cujo efeito seria avaliado ($Al^{3+} = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^{3+} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $Ca^{2+} = 150 \text{ mg L}^{-1}$ e $Zn^{2+} = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $SO_4^{2-} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $CO_3^{2-} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $NO_3^- = 150 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, avaliava-se o efeito de cada íon isoladamente.

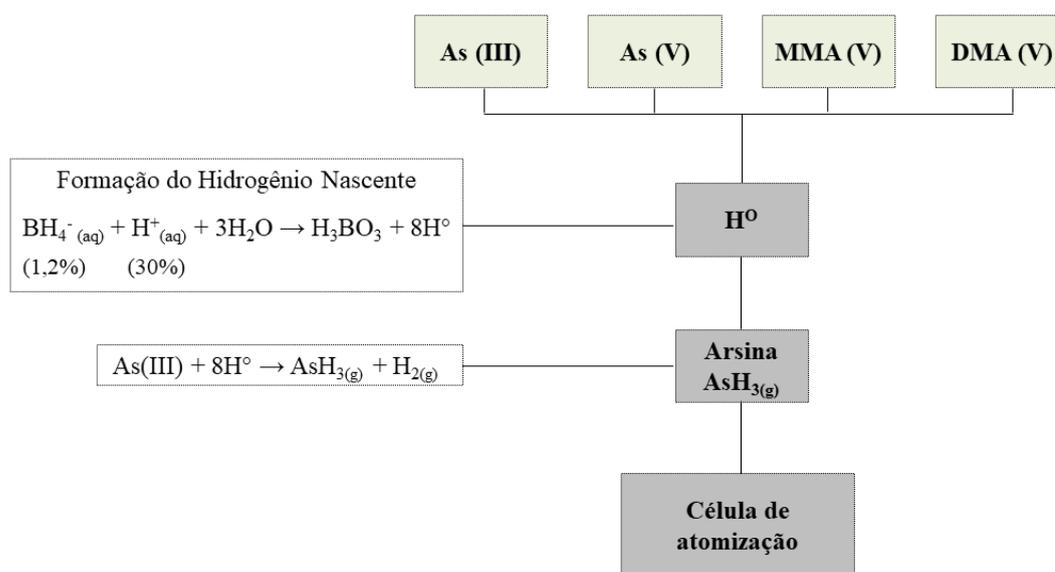
A última análise desse estudo envolveu a avaliação da interferência de todos os íons simultaneamente na mesma solução, ou seja, adicionou-se todos esses íons descritos nas concentrações acima a uma mesma solução de SH (100 mg L^{-1}).

5.3.8 Quantificação de As livre por HG-AFS

De acordo com Guardia et al. (2008) e Wang et al. (2018), já esta claro que as espécies de arsênio (As(III), As(V), MMA e DMA) podem ser determinadas por técnicas de geração de hidretos, em que os sinais produzidos pelas diferentes espécies de As são, significativamente, dependentes da eficiência de HG, que pode ser controlada por diferentes condições de reações químicas. Portanto, a especiação dos compostos de As podem ser facilmente realizada com base em quatro condições diferentes de HG, com isso, As (III), As (V), MMA (V) e DMA (V) podem ser determinados por espectrometria de fluorescência atômica de geração de hidreto. No entanto, como o objetivo do trabalho é avaliar, separadamente, a interação dessas espécies de As (a partir de um padrão) com as SH, optou-se

por trabalhar em um única condição dos reagentes (HCl e NaBH₄) para todas as espécies, como sugerido por Guradia et al (2008), esquematizado na figura 9. Vale ressaltar, a espécie intermediária para a formação do hidreto volátil (arsina) é As (III), logo, essa espécie tende a ter uma maior sensibilidade do que as demais espécies, visto que, as demais necessitam passar por etapas anteriores de redução.

Figura 9 – Esquema do procedimento para quantificação de todas as espécies de arsênio abordadas.



Fonte: Autora, 2019

Uma vez otimizadas as condições de medida espectrofluorimétrica, para todos os tratamentos descritos anteriormente o procedimento de medida foi o mesmo. Este consistiu na adição de alíquotas de 1,5 mL das soluções das amostras (ultrafiltradas) aos frascos de reação (tubo de polietileno) contendo 4,5 mL de HCl 30% (v/v) e, posteriormente, avolumadas para 15 mL com água ultrapura. As curvas de calibração, na faixa de 0 a 25 µg L⁻¹, foram preparadas para cada padrão de arsênio (As(III), As(V), MMA ou DMA) e as análises foram realizadas no espectrômetro de fluorescência atômica com módulo de geração de hidretos (HG-AFS) PS Analytical, modelo 10.055 Millennium Excalibur (Flórida, EUA). As condições instrumentais utilizadas, baseadas no manual do equipamento, estão demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros Instrumentais para quantificação de As(III) e As(V).

Condições instrumentais	
Comprimento de onda (nm)	197,3
Modo de medição	Altura
Tempo de <i>delay</i> (s)	15
Tempo de análise (s)	25
Tempo de memória (s)	40
Fluxo do HCl (L min ⁻¹)	9
Fluxo do NaBH ₄ (L min ⁻¹)	4.5
Sensibilidade	10

Fonte: Autora, 2019.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Otimização das condições experimentais para a quantificação de As inorgânico por HG-AFS

6.1.1 Otimização instrumental

A avaliação da interação entre as quatro espécies de arsênio (As(III), As(V), MMA(V) e DMA(V)) e as SH envolveu, inicialmente, a otimização das condições instrumentais para quantificação das espécies com maior sensibilidade.

Esta avaliação do desempenho da técnica, de acordo com o sistema em estudo, baseou-se em três estágios responsáveis pelo ciclo de geração de vapor. O estágio 01, chamado tempo de retardo (*delay time* - DT) é o tempo percorrido pela amostra até a célula de análise. O estágio 02, chamado tempo de análise (*analysis time* - AT), é o tempo em que a amostra é introduzida no separador gás/líquido para análise propriamente dita. Por fim, o estágio 03, chamado tempo de memória (*memory time* - MT), corresponde ao tempo em que a amostra é dirigida ao descarte e o branco é reconduzido ao separador de modo que o sistema retorne à linha de base (PSANALYTICAL, 2013). As condições experimentais avaliadas se basearam, inicialmente, na indicação do manual do equipamento, com algumas adaptações, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas para quantificação de As(III) e As(V).

Parâmetros Instrumentais		Reagentes	
Tempo de delay (s)*	10 – 15	HCl % (m/v)	20
Tempo de análise (s)*	15 – 25	KI % (m/v)	50
Tempo de memória (s)*	30 – 40	C ₆ H ₈ O ₆ % (m/v)	10
Fluxo HCl (mL min ⁻¹)	9	NaBH ₄ % (m/v)	0,7
Fluxo NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	4,5	NaOH mol L ⁻¹	0,1
Velocidade das bombas	100%		

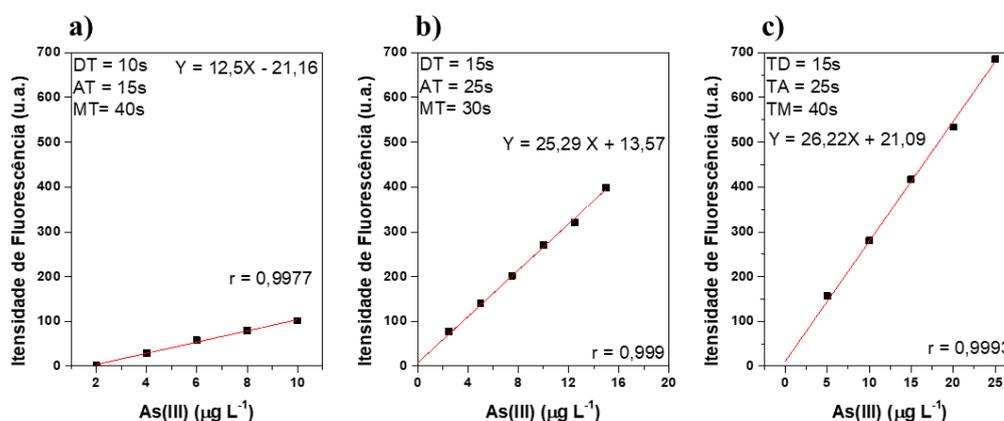
* parâmetros variados na etapa de otimização

Fonte: Autora, 2019.

As condições experimentais sugeridas no manual do equipamento foram alteradas de forma que fosse possível obter melhor sensibilidade do sinal analítico, a qual é avaliada a partir do coeficiente angular da curva analítica.

A Figura 10 representa os diferentes níveis de sensibilidade obtidos para a determinação de As(III) nas condições avaliadas, com destaque para DT, AT, MT. De acordo com esta figura, se verifica que as condições sugeridas pelo manual (Figura 10a) apresentaram baixa sensibilidade quando comparadas com as demais condições avaliadas (Figuras 10b e 10c). Desta forma, se no caso da espécie precursora para geração do hidreto volátil de arsênio (AsH_3), a qual é efetivamente medida (SANTOS et al., 2017), obteve-se essa baixa sensibilidade, era de se esperar que para as demais espécies de arsênio (As(V), MMA(V) e DMA(V)), dependentes de reações intermediárias, a sensibilidade seria ainda menor.

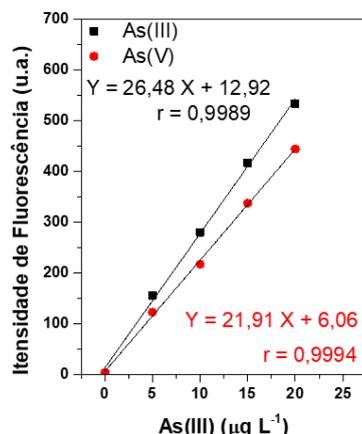
Figura 10 - Quantificação de As(III) em diferentes condições para os estágios responsáveis pela geração de vapor: (a) DT= 10s, AT= 15s e MT= 40s;(b) DT= 15s, AT= 25s e MT=30s; (c) DT= 15s, AT= 25s e MT= 40s.



Fonte: Autora, 2019.

Considerando que houve uma melhora significativa ($\sim 3x$) na sensibilidade do sinal analítico quando DT = 15s, AT = 25s e MT = 40s, estas condições foram selecionadas para análises posteriores e a quantificação das espécies de As inorgânico foi então baseada nestes dados e nos dados apresentados na Tabela 5. A Figura 11 demonstra que as condições utilizadas são satisfatórias para a quantificação das espécies inorgânicas de arsênio (III e V), visto que, ambas apresentaram sensibilidades semelhantes. Entretanto, vale salientar que maior sensibilidade para As(III) foi confirmada experimentalmente.

Figura 11 - Comparação da intensidade de fluorescência de As(III) e As(V) utilizando as condições ótimas de DT (15s), AT (25s) e MT (40s).



Fonte: Autora, 2019

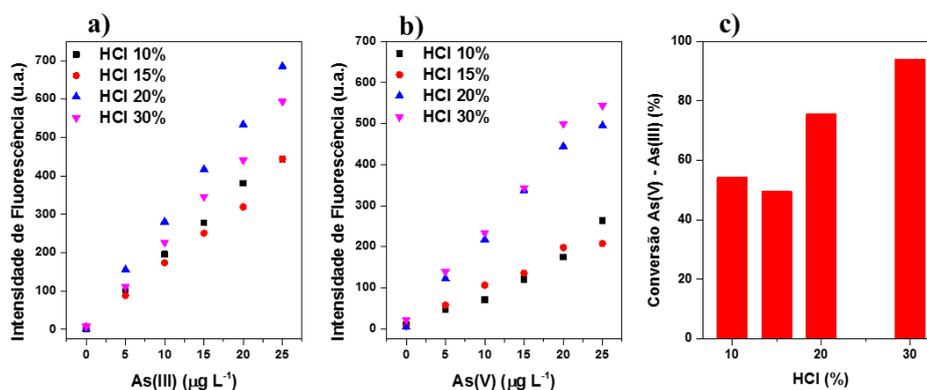
6.1.2 Otimização química

- *Efeito da concentração de HCl na intensidade da fluorescência*

Após verificar uma sensibilidade adequada e similar para as espécies inorgânicas de As, julgou-se necessário avaliar a capacidade de conversão de As(V) a As(III), visto que, apesar do NaBH_4 ser capaz de reduzir o As(V) a As(III), a velocidade de reação é mais lenta do que a formação da arsina (AsH_3) (hidreto que efetivamente é formado), obtendo assim menor sinal (TAKASE et al., 2002).

O aumento da concentração de HCl nos padrões que constituíram a curva analítica e na solução empregada na etapa de análise no equipamento proporcionou uma maior sensibilidade analítica (Figuras 12a e b), evidenciando que a relação entre a concentração de H^+ e a capacidade de redução é diretamente proporcional, o que era de se esperar pelo fato do H^+ ser um agente redutor auxiliar em equilíbrios redox.

Figura 12 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de HCl nos padrões e no carreador



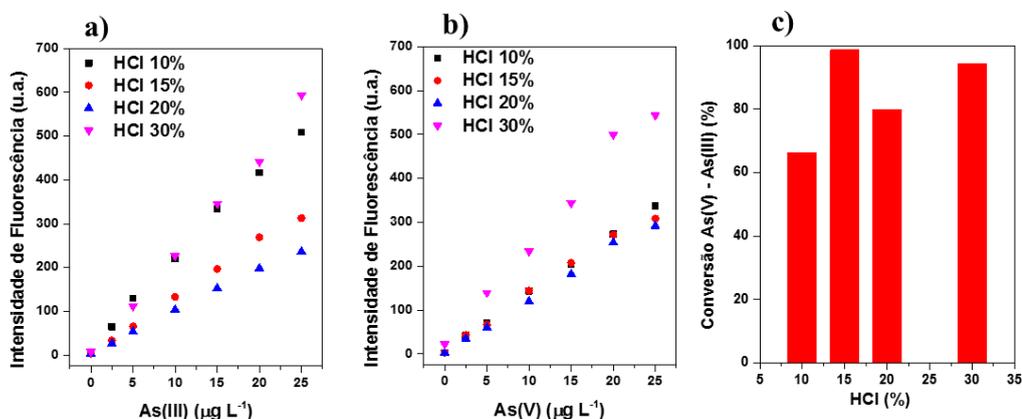
Fonte: Autora, 2019.

Na concentração de HCl de 30% verificou-se maior percentual de conversão de As(V) a As(III), chegando a alcançar aproximadamente 94% (Figura 12c), dado bastante superior ao valor encontrado por Correia et al., (2010) que foi de até 67%. No entanto, o mesmo não se pode afirmar para As(III), cuja maior sensibilidade foi verificada para HCl 20%. De acordo com Kumare Riyazuddin (2010) e Correia et al. (2010) esse comportamento para As(III) é comum ao trabalhar com elevadas concentrações de HCl, visto que, o excesso de H^+ poderá suprimir o sinal da fluorescência.

Com o objetivo de diminuir a concentração de HCl utilizada ao aplicar o método analítico deste trabalho, foi feita a avaliação de diferentes concentrações de HCl na solução de análise no equipamento (chamado de HCl do carreador). Assim, optou-se pela concentração de 30% do HCl na solução padrão de calibração, contudo, a concentração do HCl carreador variou em 10, 15, 20 e 30%.

De acordo com os resultados apresentados na figura 13, com HCl 30% obteve-se uma maior sensibilidade para as duas espécies, assim como, um elevado potencial de conversão (~95%). Este comportamento foi similar ao representado pelos dados da figura 11, no entanto, pensando não apenas em alta sensibilidade e elevado percentual de conversão, mas também em termos de custo/benefício representado pelo consumo de HCl na etapa de análise, optou-se pela concentração de HCl 20% em todo o sistema (solução padrão de calibração e solução carreadora).

Figura 13 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de HCl carreador e fixando em 30% a concentração do HCl dos padrões a serem analisados.

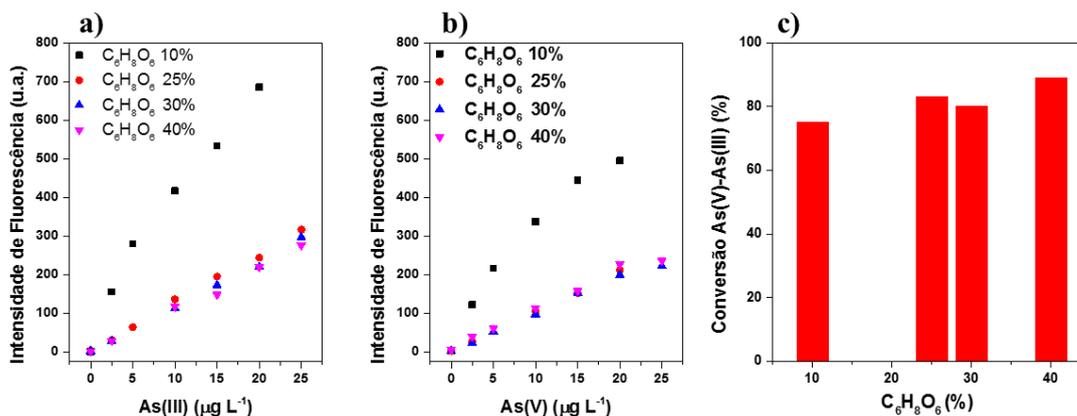


Fonte: Autora, 2019.

- *Efeito da concentração de ácido ascórbico na intensidade da fluorescência*

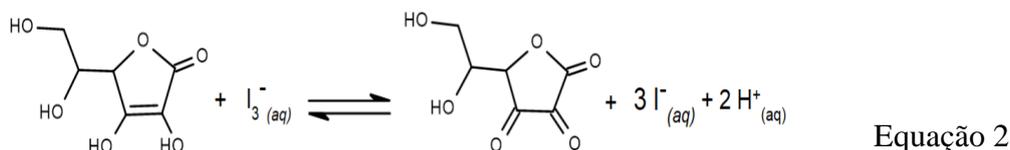
Verificando-se que a condição ótima para a quantificação das espécies inorgânicas de arsênio foi com HCl 20%, surgiu a necessidade de avaliar a sensibilidade e percentual de conversão em maiores concentrações de ácido ascórbico por se tratar de um bom agente redutor, especialmente ao compará-lo com o iodeto de potássio (FORNARO E COICHEV, 1998; SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA, 2001). No entanto, observando a Figura 14, se verifica que o aumento da concentração do ácido ascórbico gerou um decréscimo da sensibilidade analítica, chegando a reduzir 50%.

Figura 14 - Intensidade de fluorescência das espécies de As(III) (a) e As(V) (b) e percentual de conversão de As(V) a As(III) (c) em diferentes concentrações de C₆H₈O₆.

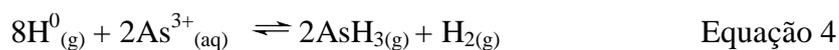
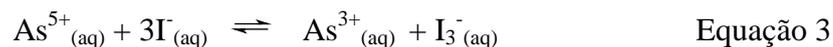


Fonte: Autora, 2019.

Esse comportamento é compreendido, visto que, a função do ácido ascórbico na reação é promover a redução do íon triiodeto (I₃⁻) ao íon iodeto (I⁻), pois o I₃⁻ é instável e possui elevada solubilidade em meio aquoso podendo suprimir o sinal da fluorescência (Equação 2).



Vale salientar, que este íon triiodeto foi gerado devido à oxidação do íon iodeto quando este transfere 2 elétrons ao As(V) para dar origem ao As(III) na etapa de pré-redução (equação 3) que antecede a formação da arsina (equação 4).



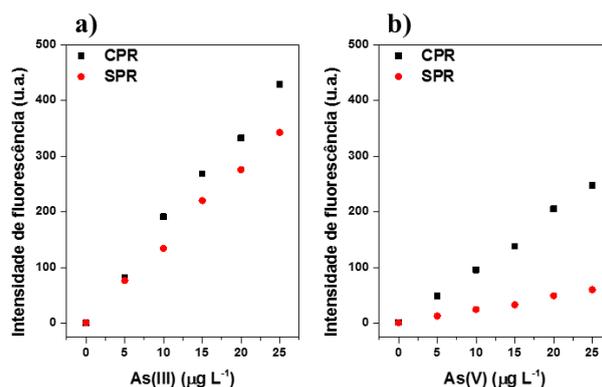
Além disso, sabendo-se que a concentração de KI empregada neste ensaio foi constante para diferentes concentrações de ácido ascórbico, o excesso deste ácido, ainda que seja um ácido fraco ($K_a = 8,0 \cdot 10^{-5}$) é dissociado, gerando assim maior concentração de H^+ na cela de reação que, por sua vez, também promoverá a supressão da fluorescência. Este excesso de H^+ é ainda mais expressivo na determinação de As(III) uma vez que este já se encontra na forma reduzida dispensando assim a etapa de redução e portanto o consumo dos agentes redutores (CORREIA, 2010).

Ainda com base na Figura 14, verifica-se que o percentual de conversão de As(V) a As(III) foi elevado em todas as concentrações de ácido ascórbico empregadas. Porém, em virtude das diferenças de intensidade de fluorescência terem sido todas satisfatórias, optou-se por utilizar a menor concentração do referido ácido (10%) em análises posteriores.

- *Efeito da pré-redução na intensidade da fluorescência*

A partir dos dados obtidos para diferentes concentrações de ácido ascórbico, avaliou-se quão significativa é a etapa de pré-redução para a determinação de As por HG-AFS. Os resultados estão representados na Figura 15 para solução de KI 50% e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 10%. De acordo com esta figura, a etapa de pré-redução em determinações desta natureza é importante, visto que proporciona melhor sensibilidade analítica para ambas espécies de As inorgânico. Este comportamento está de acordo com diferentes trabalhos expressos na literatura (BARRA, et al, 2000; TAKASE et al, 2002; CORREIA, 2010; SANTOS et al, 2017).

Figura 15 - Comparação das intensidades de fluorescência para As(III) (a) e As(V) (b) com (CPR) e sem etapa de pré-redução (SPR).



Fonte: Autora, 2019.

Embora se verifique melhor sinal com pré-redução para ambas espécies de As, este efeito é mais pronunciado na determinação de As(V) pois, o mesmo necessita ser reduzido a As(III) (Equação 3), para então haver a formação do hidreto que será transportado à cela de atomização (Equação 4).

Supondo uma mesma concentração de partida para ambos padrões (As(III) e As(V)), o número de mols de arsina gerado a partir do padrão de As(III) será maior por este já ser o precursor imediato da arsina que dará origem ao As^0 na cela de atomização. Já no caso do As(V), menor quantidade de As^0 será formado para o mesmo intervalo de tempo, em virtude da necessidade de uma etapa prévia de redução (equação 3). Daí, o efeito da utilização do agente pré-redutor ($KI/C_6H_8O_6$) é mais pronunciado quando o analito é o As(V).

Por fim, as condições experimentais otimizadas com base nos padrões inorgânicos de arsênio explorados neste trabalho, estão expostas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições ótimas para quantificação de As inorgânico por HG-AFS.

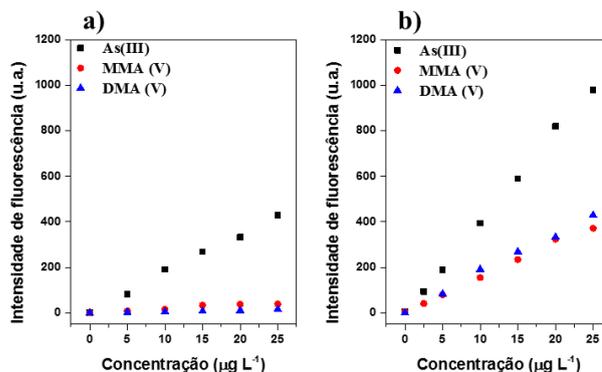
Parâmetros Instrumentais		Reagentes	
Tempo de delay (s)	15	HCl % (m/v)	20
Tempo de análise (s)	25	KI % (m/v)	50
Tempo de memória (s)	40	$C_6H_8O_6$ % (m/v)	10
Fluxo HCl ($mL\ min^{-1}$)	9	$NaBH_4$ % (m/v)	0,7
Fluxo $NaBH_4$ ($mL\ min^{-1}$)	4,5	NaOH mol L^{-1}	0,1
Velocidade das bombas	100%		

Fonte: Autora, 2019.

- *Aplicação das condições ótimas aos padrões orgânicos de As*

As condições experimentais otimizadas para a quantificação das espécies inorgânicas foram aplicadas à determinação das espécies de As orgânico, abordadas neste trabalho (MMA(V) e DMA(V)). No entanto, como pode-se observar na Figura 16a tais condições não promoveram a sensibilidade adequada à quantificação de MMA e DMA, sendo para este último insignificante.

Figura 16 - Intensidades de fluorescência das espécies As(III), MMA e DMA de acordo com as otimizações propostas pelo presente trabalho (a); por Reyes et al. (2007,2008) (b)



Fonte: Autora, 2019.

Dessa forma, recorreu-se ao uso de uma nova condição de análise, estabelecida por Reyes et al. (2007, 2008) ao propor um método analítico para especiação de arsênio (As(III), As(V), MMA, DMA) em amostras de alimentos sem necessidade de separação cromatográfica, empregando HG-AFS. As condições experimentais adotadas por Reyes et al (2007, 2008), dispostas na Tabela 7^(a), deram origem a dados mais sensíveis para todas as espécies, sendo 3x para As(III), 40x para MMA(V) e a possível quantificação de DMA que não havia ocorrido com sucesso conforme visualizado na figura 16.

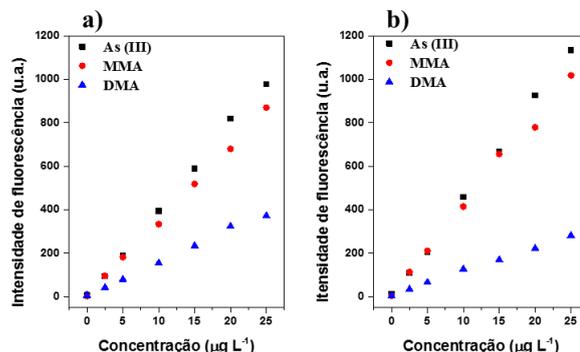
Tabela 7 - Condições experimentais adotadas por Reyes et al (2007, 2008)^(a) e condições otimizadas no presente trabalho^(b), para a quantificação das espécies de arsênio por HG- AFS.

Reagentes	Otimização ^(a)	Otimização ^(b)
HCl	3,5 mol L ⁻¹	2,0 mol L ⁻¹
KI	0	50%
C ₆ H ₈ O ₆	0	10%
NaBH ₄	1,2 % (m/v)	0,7%
NaOH	0,1 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹

Fonte: Autora, 2019.

Dessa forma, as etapas seguintes desenvolvidas neste trabalho, que contemplaram a avaliação das espécies de As inorgânico e orgânico, foram aplicadas nas condições experimentais descritas na Tabela 7 ^(a) proposta por Reys et al (2007,2008). Com o objetivo de verificar a necessidade de pré-redução nestas novas condições, os ensaios foram repetidos com e sem a etapa de pré-redução, já descrita anteriormente. De acordo com os dados representados pela Figura 17, as intensidades de fluorescência em ambas condições são equivalentes, de forma que a etapa de pré-redução tornou-se dispensável em análises posteriores.

Figura 17 - Intensidades de fluorescência das espécies As(III), MMA e DMA de acordo com Reyes et al. (2007,2008) sem pré-redução (SPR) (a) e com pré-redução (CPR) (b)



Fonte: Autora, 2019.

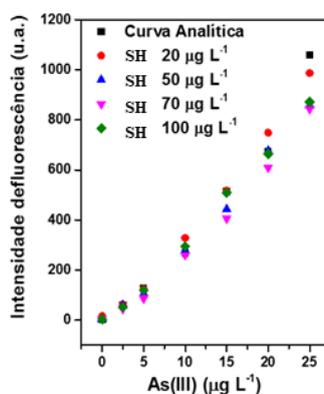
6.2 Avaliação do efeito de matriz

Ao realizar o estudo do efeito de matriz, tinha-se como objetivo averiguar a sensibilidade do padrão de As(III) ao adicionar aos padrões da curva analítica alíquotas de 50 µL de SH em diferentes concentrações (20, 50, 70 e 100 µg L⁻¹).

Como pode-se observar na Figura 18, de maneira geral, à medida que a concentração da SH aumentava, tinha-se uma diminuição do sinal analítico. Este comportamento pode estar relacionado ao número de sítios de interação disponíveis nas SH de forma que em suas maiores concentrações, haverá maior número de sítios de interação, e, por consequência, maior número de espécies irá interagir, diminuindo assim a quantidade de espécies de As livre que seriam atomizadas.

Estes dados, associados às informações disponíveis na literatura ratificaram a existência de interação entre As e SH, e devido à complexidade desta matriz ambiental, confirmou-se mais uma vez a importância de se investigar as interações entre SH e diferentes espécies de As no intuito de se estabelecer modelos experimentais como o proposto neste trabalho.

Figura 18 - Efeito de diferentes concentrações da matriz (SH) nas curvas analíticas de As(III) por HG-AFS.



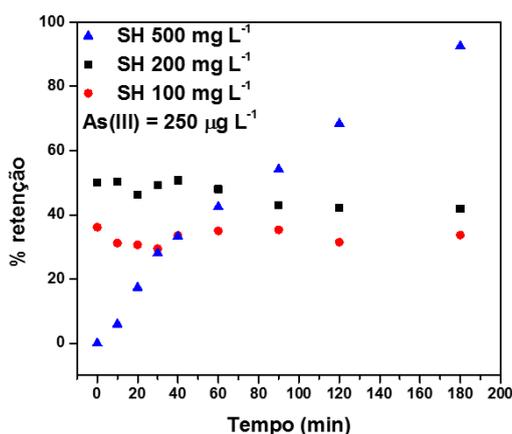
Fonte: Autora, 2019.

6.3 Efeito da concentração das SH na interação com As(III)

A interação As-SH pode dar origem a reações de complexação, em virtude da presença de grupos complexantes, também chamados de sítios ativos nas SH, mas também podem ser interações de natureza eletrostática, devido às cargas negativas destas substâncias.

Por se tratar da espécie de maior sensibilidade analítica e de maior toxicidade, este ensaio foi realizado com solução padrão de As(III). A partir da variação das concentrações de SH para os estudos de interação As-SH, foi possível observar que, de modo geral, há diferentes perfis de retenção sem a ocorrência de um padrão para todos (Figura 19).

Figura 19 - Variação do percentual de retenção de As(III) pela SH em diferentes concentrações de SH (100, 200 e 500 mg L⁻¹).



Fonte: Autora, 2019.

Para as concentrações de 100 e 200 mg L⁻¹ de SH há uma similaridade comportamental durante os 180 min de análise. O perfil de cada uma ao longo do tempo quase não sofreu variação, tendo apresentado já no instante inicial do ensaio ($t = 2$ min) um percentual de retenção dos íons As(III) de, aproximadamente, 32% e 55% para 100 e 200 mg L⁻¹ de SH, respectivamente. Uma possível explicação para este fato é a saturação dos sítios de interação disponíveis superficialmente, que será diretamente proporcional à concentração da SH.

Já para a concentração de 500 mg L⁻¹ se verifica um perfil de retenção de As(III) crescente ao longo do tempo, atingindo cerca de 94% em 180 min de exposição da SH à solução do analito e, apesar de quase todo As(III) ter sido complexado, o equilíbrio químico

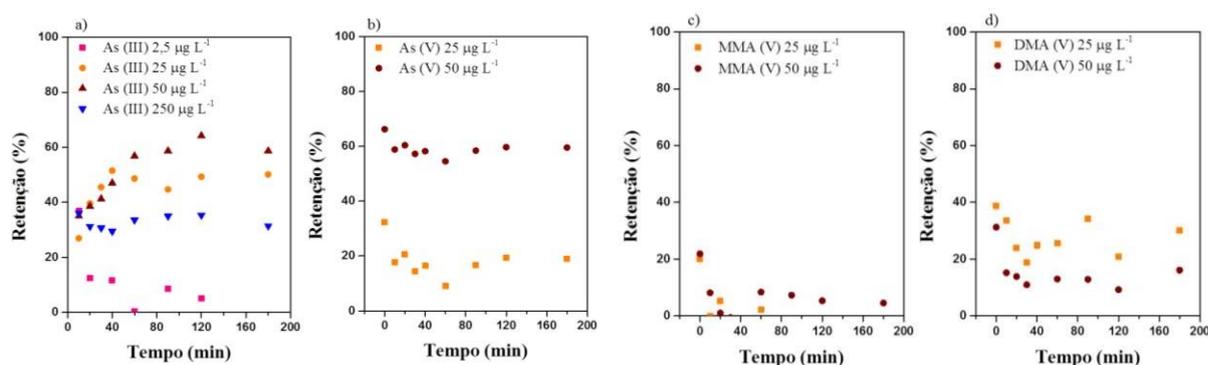
de complexação nesta concentração não foi atingido. Evidenciando uma relação linear e diretamente proporcional entre a quantidade das SH (maior número de sítios de ligação) e percentual de retenção.

Pensando em condições ambientais, há indícios de que a relação obtida é um fato positivo, visto que, no ambiente há um excesso de substâncias húmicas oriundas de solo e, portanto, grande capacidade de interação com íons As(III) tornando-os menos disponíveis à mobilidade na cadeia trófica, assim como outras espécies químicas potencialmente tóxicas, conforme estudado por Wang et al. (2016).

6.4 Efeito da concentração das espécies de arsênio na interação com SH por meio de estudo cinético

Como a interação As-SH depende tanto do íon retido quanto do ligante, foi feita a avaliação do percentual de retenção em função do tempo (estudo cinético), na concentração fixa de SH (100 mg L^{-1}), $\text{pH}=10,5$, mas em diferentes concentrações de cada espécie de As (Figura 20).

Figura 20 - Variação do percentual de retenção das SH em função do tempo, ao variar a concentração das espécies de As(III) em 2,5; 25; 50 e $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (a) e As(V), (MMA(V) e DMA(V) em 25; $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (b); (c) e (d), respectivamente.



Fonte: Autora, 2019.

Para As(III) foram avaliadas 4 concentrações e, de acordo com a Figura 20a verifica-se uma relação diretamente proporcional entre concentração do padrão e percentual de retenção pela SH nas concentrações de 2,5; 25 e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Para a concentração de $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ esperava-se o maior percentual de retenção, porém, houve uma inversão de sinal. Uma possível justificativa para este comportamento anômalo é a saturação dos sítios da SH de forma que, com menos sítios de interação disponíveis, esta passou a ser o reagente limitante

deste equilíbrio devido ao excesso de As(III). Sendo assim, optou-se por realizar este ensaio apenas nas concentrações de 25 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As para as demais espécies avaliadas.

Para o padrão de As(V), o percentual de retenção foi diretamente proporcional à concentração do analito, de modo que o padrão mais retido na SH foi o de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, se mantendo em cerca de 60% ao longo dos 180 min de ensaio (Figura 20b).

Em seguida, ao avaliar o efeito da concentração das espécies orgânicas (MMA(V) e DMA(V)) nas figuras 20c e 20d, respectivamente, observa-se que a maior interação As-SH foi obtida na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MMA(V), embora esta retenção tenha sido quase nula, ao passo que, para DMA(V), a retenção foi superior para a concentração de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Conforme dados iniciais deste trabalho, há maior interação As-SH para as espécies inorgânicas quando comparadas às espécies orgânicas. As inorgânicas atingiram percentual máximo de retenção de 60% e as orgânicas de 20 e 45% para MMA(V) e DMA(V), respectivamente.

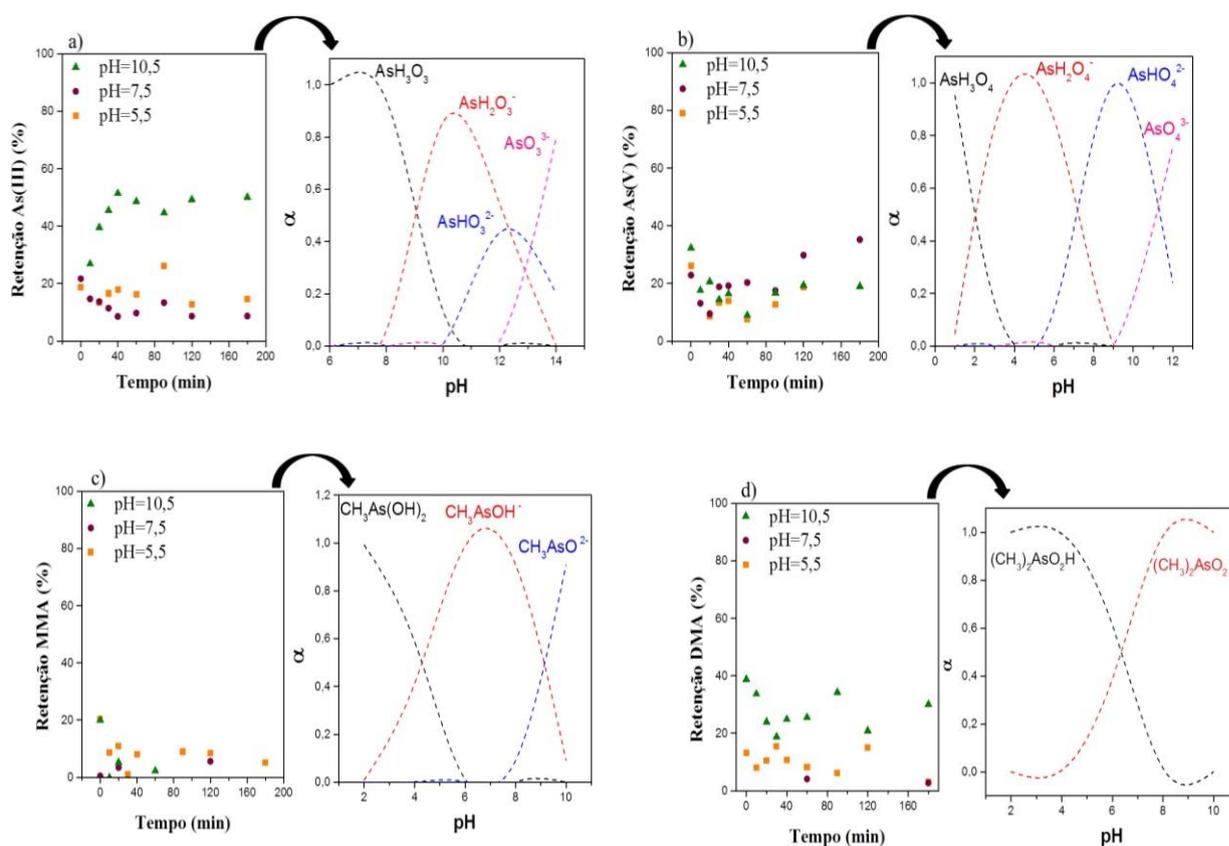
De acordo com os dados obtidos acima, tem-se que há interação entre as espécies de arsênio exploradas e as SH, mas esse grau é fortemente influenciado pelo tipo de espécie (As(III), As(V), MMA(V) e DMA(V)). Estes dados corroboram com trabalhos publicados na literatura como os de Dousova et al. (2012), Canellas et al. (2015) e Kochachany (2018). Contudo, vale salientar que essa interação depende de uma série de fatores climáticos, físico-químicos e biológicos, a exemplo da identidade e concentração do analito, pH, teor de matéria orgânica do solo em análise que influenciará diretamente na fração de SH deste solo, salinidade e íons competidores. Assim, faz-se necessário analisar alguns desses fatores presentes no ambiente, para que se tenha mais respaldo sobre a interação e a capacidade de complexação das SH com as diferentes espécies de arsênio e a partir desses resultados, poder inferir quais e como essas espécies de arsênio encontram-se em determinado ambiente, como também, inferir sobre a sua disponibilidade no mesmo.

6.5 Avaliação do efeito de pH na interação entre substâncias húmicas e as espécies de arsênio

Por se tratar de um equilíbrio presente em muitos compartimentos ambientais, o comportamento ácido-base das espécies químicas no ambiente deve ser considerado, conforme o presente estudo. Para isso, fixou-se a concentração das SH em 100 mg L^{-1} , em 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a concentração das espécies avaliadas (As(III), As(V), MMA(V) e DMA(V)) e variou-se o pH em 5,5; 7,5 e 10,5.

De acordo com Oliveira (2014), diversas espécies de arsênio podem ser encontradas no ambiente a depender do equilíbrio químico do meio onde se encontram e das respectivas constantes de dissociação ácida. O As(III), cuja origem é o ácido arsenioso (H_3AsO_3), apresenta-se totalmente protonado em valores de pH inferiores a 9,2 e seus valores de $\text{pK}_{\text{a}1} = 9,2$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 12,1$ e $\text{pK}_{\text{a}3} = 13,4$. Ao observar a Figura 21a, constata-se que dentre as condições de pH avaliadas, As(III) possui maior interação com as SH em pH 10,5. No entanto, esse maior percentual de retenção, pode estar relacionado com o excesso de NaOH no meio, podendo formar o sal arsenito de sódio (Na_3AsO_3), ocasionando uma diminuição de As livre, ou seja, não significa que esse aumento do percentual de retenção em pH 10,5 esteja relacionado ao aumento da CC das SH pelo íon arsenito. Ao comparar os percentuais de retenção em pH 5,5 e 7,5, apesar de terem um comportamento semelhante, observa-se um maior percentual em pH 5,5. O que evidencia mais ainda, a formação do sal em pH 10,5 uma vez que, de acordo Baird e Cann (2011), a ligação entre alguns metais e o material húmico ocorre, geralmente, por formação de complexos dos íons metálicos com os grupos carboxílicos e fenólicos. Neste caso, o metal irá substituir os íons H^+ , e assim, a desprotonação do íon As (III) iria dificultar essa substituição em decorrência da repulsão eletrostática entre as cargas negativas das SH e do íon.

Figura 21 - Variação do percentual de retenção das SH pelas espécies de As em função do tempo, em diferentes condições de pH (5,5; 7,5 e 10,5) e seus respectivos gráficos de dissociação: (a) As(III); (b) As(V); (c) MMA e (d) DMA



Fonte: Autora, 2019.

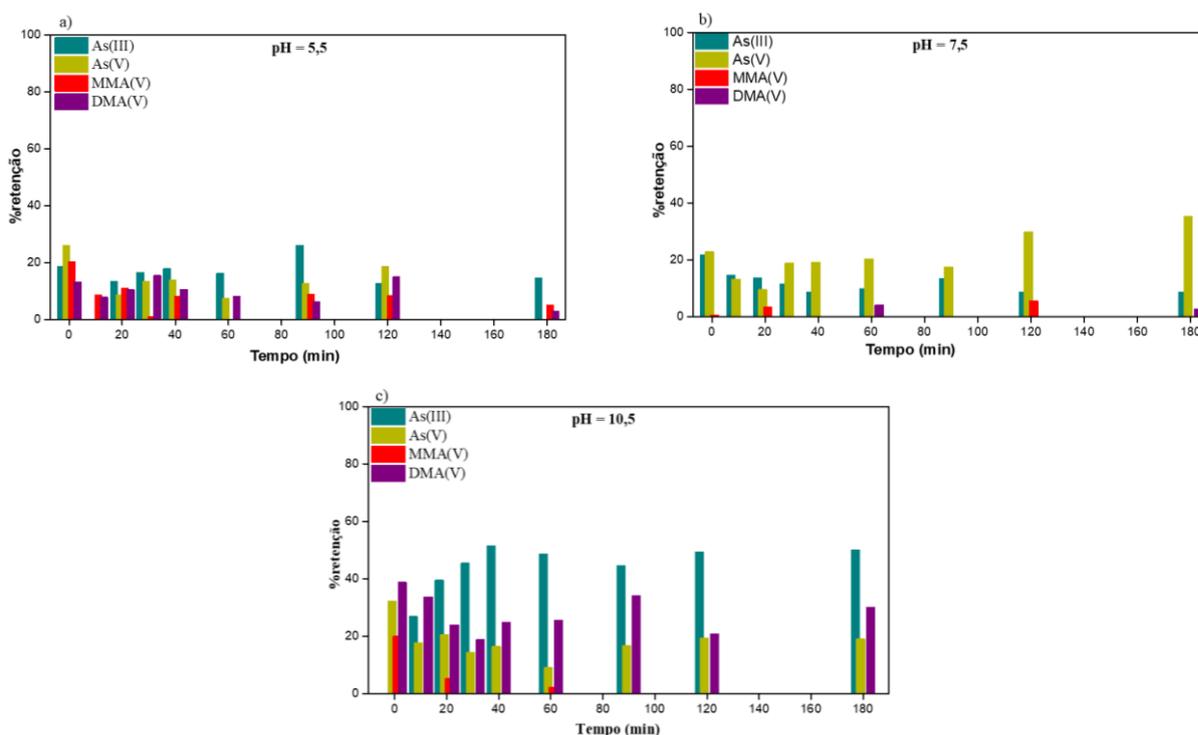
O As(V) inorgânico é oriundo do ácido arsênico (H_3AsO_4) que possui valores de $pK_{a1} = 2,3$; $pK_{a2} = 6,8$ e $pK_{a3} = 11,5$, e em decorrência dos dois valores inferiores de pK_a , ocorrem no ambiente como oxiânions $AsH_2O_4^-$ e $AsHO_4^-$. De acordo com a Figura 21b, observa-se que o percentual de retenção de As(V) foi equivalente para os três valores de pH avaliados.

O ácido monometilarsênico ($CH_3As(OH)_2$) possui valores de $pK_{a1} = 4,1$ e $pK_{a2} = 8,7$ e encontra-se desprotonado em todas as condições de pH avaliadas neste trabalho. Dessa forma, era de se esperar um percentual de retenção mais expressivo do MMA(V) em relação ao obtido (máximo 20%) tanto para sua forma parcialmente desprotonada (pH 5,5) quanto para a forma totalmente desprotonada (pH 10,5) Figura 21c.

Por fim, o ácido dimetilarsênico ($(CH_3)_2AsO_2H$) que possui $pK_a = 6,2$ encontra-se neutro/protonado em meio ácido ao passo que nas demais condições de pH avaliadas encontra-se na forma aniônica. De acordo com a Figura 21d, se verifica maior interação do DMA(V) com a SH, resultando em percentuais de retenção de até 40%.

Ao avaliar todas as espécies em função de cada condição de pH isoladamente (Figura 22), fica mais fácil compreender a relação entre a condição de pH do meio e a distribuição das espécies de cada analito com a interação As-SH. A figura 22 evidencia que esta interação ocorre de forma mais expressiva com As(III) e com menor intensidade para MMA(V) conforme ordem a seguir: $As(III) > DMA(V) > As(V) > MMA(V)$.

Figura 22 – Percentual de retenção de As(III), As(V), MMA(V) e DMA(V) pela SH em função do tempo, e de diferentes condições de pH: (a) pH= 5,5; (b) pH= 7,5 e (c) pH= 10,5.

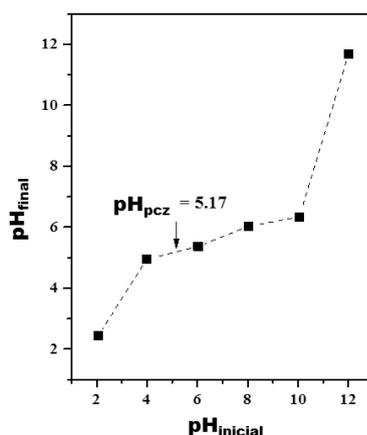


Fonte: Autora, 2019.

O comportamento observado está de acordo com Tipping e Hurley (1992) ao incorporarem o modelo V, que tenta explicar a interação entre as espécies metálicas e as SH, afirmando que ocorre numa ampla faixa de pH (3 - 11) por meio de forças eletrostáticas e grupos funcionais (COOH, fenólico-OH, etc.) presentes em abundância nas SH.

De acordo com o modelo de interação proposto por Donnan (PINHEIRO, 2017), pode-se propor que essas interações verificadas sejam preferencialmente de natureza eletrostática, visto que, ao avaliar o pH de ponto de carga zero das SH (Figura 23), em $\text{pH}=5,17$ e $7,5$ estas apresentam um efeito tamponante, dificultando a interação com espécies aniônicas. Já em $\text{pH} = 10,5$, por não estar na faixa de tamponamento e pela carga superficial das SH tender a ser negativa, há probabilidade de maior interação entre todas as espécies de arsênio e as SH.

Figura 23 - Variação do pH de ponto de carga zero das SH em função da relação entre pH_{final} e $\text{pH}_{\text{inicial}}$.



Fonte: SOUZA, et al., 2016.

6.6 Determinação da capacidade complexante das SH por espécies de arsênio

Como se sabe, vários métodos de adsorção são apresentados na literatura através de equações matemáticas, fornecendo demonstrações gráficas úteis dos dados de equilíbrio de sorção. A nível de entendimento, abaixo se encontram, resumidamente, os principais modelos de sorção e suas diferenças.

A equação modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não

interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode se comportar apenas uma molécula adsorvida. A equação 5, representa a isoterma de Langmuir (GESICI et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 5}$$

Onde q , q_{max} , K_L e C_e são, respectivamente, a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A equação 6 representa a isoterma de Freundlich (GESICI et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2014)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde q_e , C_e , $1/n$ e K_F são, respectivamente, a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

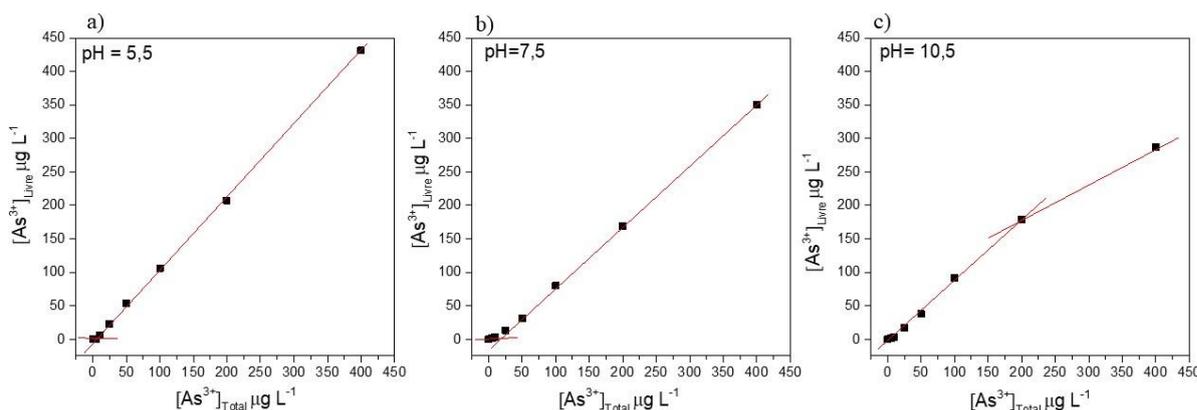
A análise de Scatchard (1949) é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a afinidade da espécie adsorvente pelos sítios de ligação disponíveis. É um método eficaz e bastante simples que permite caracterizar se o processo de adsorção envolve mais de um sítio de ligação. Tais informações são de considerável importância quando se deseja entender o possível mecanismo envolvido. O método de Scatchard consiste na linearização da isoterma de adsorção de Langmuir, em que o grau de ocupação média dos sítios de complexação de uma dada classe de adsorvente (com um ligante na superfície) depende da afinidade pela espécie química a ser adsorvida.

Diante disso, o modelo de Freundlich caracteriza o fenômeno de sorção em termos de ligações que ocorrem em toda a superfície. Assim, algumas informações sobre o comportamento de ligação do analito relacionado com a superfície sorvente podem ser

adquiridas a partir da isoterma de Freundlich. Por outro lado, as ligações baseadas em sítios de ligação específicos não podem ser satisfatoriamente avaliadas através deste modelo de isoterma. Em relação ao modelo de isoterma de Langmuir, este é útil para a caracterização de ligações específicas, pois trata principalmente da sorção em sítios de ligação específicos. No entanto, a transformação de Scatchard fornece informações mais concisas sobre os fenômenos de afinidade, na investigação dos efeitos na superfície promovida pela modificação química do adsorvente. Além disso, na avaliação de fenômenos de sorção de espécies químicas, especialmente de íons metálicos, em sorventes que exibem estruturas moleculares complexas, como as SH, acredita-se que a análise de plotagem de Scatchard forneça uma indicação sobre as tendências em ligações baseadas em sítios de ligação específicos.

Uma vez confirmada a interação As-SH e compreendido o modelo de isoterma que mais se adequa para o presente trabalho, foi feito um estudo da capacidade de complexação (CC) da SH pelo As, em função de As(III) com base no modelo de Scatchard (1949). A Figura 24 representa as curvas de CC nas diferentes condições de pH (5,5; 7,5 e 10,5) avaliadas, por meio da relação entre a concentração de As livre em função da concentração de As total que foi adicionado ao sistema submetido à TF-UF.

Figura 24 - Curvas para a determinação da capacidade de complexação das SH por As(III) utilizando ultrafiltração em fluxo tangencial. Condições: [SH] = 100mg L⁻¹; pH 5,5 (a), pH 7,5 (b) e pH 10,5 (c).



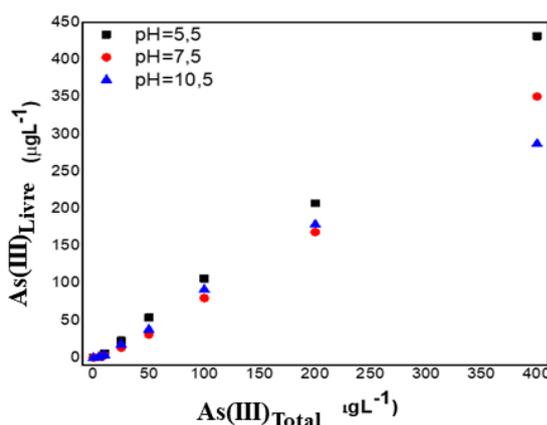
Fonte: Autora, 2019.

O tratamento dos dados que dá origem à CC corresponde à secção dos mesmos de modo que sejam traçadas duas curvas para o mesmo conjunto de dados. A intersecção das duas curvas corresponde ao ponto referente à CC máxima do ligante (SH) pelo analito (As(III)) (BOTERO, 2010). Para o pH 5,5 (Figura 24a), a máxima CC foi de, aproximadamente, 10 µg L⁻¹, ao passo que para o pH 7,5 (Figura 24b) esta foi cerca de 25 µg

L^{-1} . Já em pH 10,5 (Figura 24c), verificou-se a maior CC a qual foi de, aproximadamente, $185 \mu g L^{-1}$. Este comportamento observado nos três valores de pH avaliados, corrobora com os estudos de interação apresentados no item anterior deste trabalho, em que, obteve-se uma maior interação em pH= 10,5 para todas as espécies de arsênio.

Assim, a capacidade de complexação das SH por As(III) foi aumentada com o aumento do pH. No entanto, ao compilar os três gráficos da Figura 24 (Figura 25), é possível confirmar a relação diretamente proporcional entre a CC das SH e a variação do pH sendo esta relação mais pronunciada à medida que a concentração de As(III) aumenta. Desta forma, fica evidente que a maior influência do pH neste experimento houve para a concentração de As(III) de $400 \mu g L^{-1}$, ao passo que em menores concentrações de As(III) a CC das SH em complexá-lo não foi alterada de forma expressiva.

Figura 25 – Capacidade de complexação das SH por íons As(III) em diferentes valores de pH (5,5; 7,5 e 10,5).



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com Gusiatin et al. (2017), apesar do pH ser um efeito que influencia fortemente a mobilidade, solubilidade e forma química de espécies de arsênio, outros fatores presentes no ambiente natural, a exemplo da heterogeneidade e complexidade do solo, do potencial redox e da salinidade, fazem com que não se tenha um padrão de CC das SH sobre íons metálicos (ROBLES, et al., 2017).

No entanto, de acordo com Albed et al. (2007) e Lee et al. (2019) meios muito ácidos podem decompor mais da metade dos grupamentos quinonas, e conseqüentemente, afetar as propriedades redox das SH, visto que, esses grupamentos, têm como uma de suas funções o transporte de elétrons. Ainda de acordo com os autores, o baixo pH pode inibir a interação

entre os sítios ativos das SH e o As(III), devido à competição deste cátion com os prótons (H^+) do meio pelos sítios de interação.

Dessa forma, maior interação As-SH em meios mais alcalinos, como o comportamento observado ao longo dos experimentos deste trabalho, estão de acordo com resultados de estudos semelhantes apresentados na literatura.

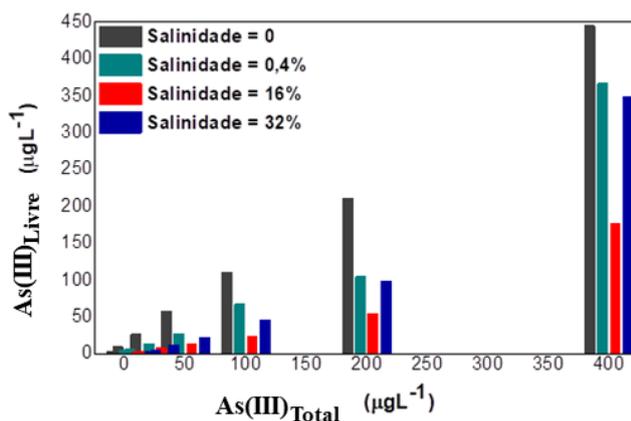
Pensando em termos de condições ambientais e legislação brasileira, sabe-se que a resolução nº357/2005 do CONAMA estabelece $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ como a concentração máxima de As_{TOTAL} nas águas doces, salinas e salobras onde haja pesca e cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. Neste sentido, considerando apenas o fator pH, pode-se considerar que as SH podem atuar como agente complexante em ambientes contaminados por As(III) em todos os valores de pH estudados. No entanto, vale salientar que no ambiente outros fatores como salinidade e íons competidores, característicos do meio, podem afetar essa complexação.

6.7 Efeitos da salinidade sobre a capacidade de complexação do As (III) por HS

Após a avaliação do efeito do pH sobre a capacidade de complexação (CC) das SH por As(III), deu-se continuidade ao trabalho, avaliando o efeito da salinidade sobre essa CC, por se tratar de uma variável importante quando se trata de corpos d'água, especialmente no Brasil devido à sua extensão. As diferentes concentrações estudadas se basearam na classificação de águas estabelecida pela legislação brasileira através da resolução CONAMA Nº 357/2005 (0,4% (água doce), 16% (água salobra) e 32% (água salina)).

A figura 26 representa a relação entre as concentrações de As(III) total e as de As(III) livre nas condições de salinidade avaliadas, em função de NaCl.

Figura 26 – Capacidade de complexação das SH por As(III) ao variar a concentração de NaCl (salinidade) em 0,4; 16 e 32%.



Fonte: Autora, 2019.

Ao comparar as concentrações de As(III) livre na ausência e na presença de NaCl (figura 26), pode-se observar que a salinidade (força iônica) proporcionou uma maior capacidade de complexação do As(III) pela SH. Este dado está em desacordo com alguns estudos da literatura que relatam menor CC de As com o aumento da salinidade de modo que, conseqüentemente, em ambientes de água salina este metal tende a estar mais disponível e com maior mobilidade (LIU et al., 2013; BAI et al, 2019). Em outro estudo Rochín et al. (2018) verificaram que dentro de uma faixa de 5–25 g L⁻¹ a salinidade, em função de NaCl, não ocasiona interferência significativa quanto à CC de As com SH. Ainda em outro estudo, desenvolvido por Walsh et al. (2010), a influência da salinidade está, fortemente, associada ao tipo e a quantidade de sal, onde o sal KH₂PO₄ apresentou uma excelente influência sobre o aumento da CC, ao passo que sais derivados dos ânions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ e ClO₄⁻ proporcionaram uma CC insignificante com o aumento da concentração dos respectivos sais.

Em se tratando dos dados obtidos no presente trabalho, a figura 26 evidencia uma clara influência da salinidade na CC de As(III) por SH. Em uma condição de força iônica tendendo a zero, quando não havia adição de NaCl na solução de SH, os íons As(III) estavam solvatados pelas moléculas de água com uma dada esfera de hidratação que foi se tornando menos espessa à medida que se aumentava a concentração de NaCl no meio. Como a água passava a solvatar também os íons Na⁺ e Cl⁻, o As(III) se tornava mais disponível para interagir com a superfície das SH, o que ocorreu com as concentrações de 0,4 e 16% de NaCl. Sob esta ótica, era de se esperar que com 32% a CC fosse ainda mais pronunciada, entretanto, houve uma redução da CC pois, de acordo com Walsh et al. (2010), altas concentrações de Cl⁻ podem acarretar na formação do complexo (As(OH₂)Cl) deixando assim o As(III) menos disponível a complexação pelas SH.

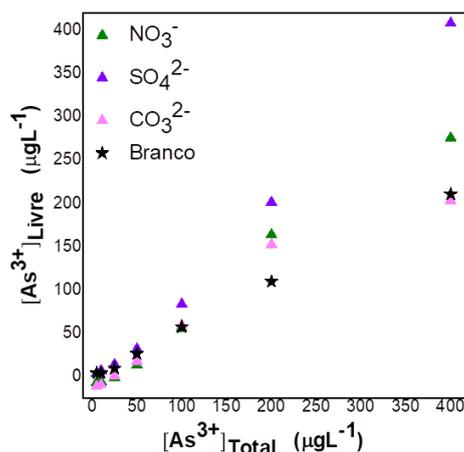
Assim como o excesso de íons Cl⁻ interagiu com os íons As(III) diminuindo assim sua CC com as SH, o excesso de íons Na⁺, de mesma origem dos íons Cl⁻ e, portanto na mesma proporção no meio, sugere uma possível competição desses cátions com As(III) pelos sítios de interação das SH. Nesse caso, os íons Na⁺ podem interagir de forma eletrostática com os sítios de interação das SH que se tornam menos disponíveis para interagir com o As(III). Vale salientar que esta interação Na-SH de fato é de natureza eletrostática pois, o sódio é um elemento com baixa probabilidade de formar complexos, devido à falta de orbitais d disponíveis e com isso não complexará com as SH.

6.8 Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença de diferentes íons

Os solos são compostos, principalmente, por partículas sólidas inorgânicas oriundas dos resíduos do intemperismo das rochas, as quais quimicamente são minerais silicatos cuja estrutura polimérica pode conter diferentes íons. Mas, ao longo do tempo, o intemperismo dos minerais silicatos das rochas pode envolver reações químicas com a água e ácidos, ocasionando a substituição de íons. No entanto, além dos minerais, a MON é outro componente de extrema importância para o solo e, assim como os minerais, tem capacidade de troca de catiônica (CTC). Em decorrência dos grupos carboxílicos presentes na matéria orgânica, especificamente as turfas, a CTC da MON chega a ser 400 vezes maior do que de um mineral (BAIRD; CANN, 2011). Diante disso, com base na resolução do CONAMA nº 430/2011, o presente trabalho verificou a necessidade de avaliar a presença de alguns íons, comumente encontrados no ambiente, na CC das SH pelo íon As (III).

Primeiramente, foram avaliados os íons aniônicos nitrato, sulfato e carbonato, conforme expresso na figura 27. De acordo com esta figura, se verifica uma influência negativa dos íons na CC de As-SH, visto que, todos ocasionaram o aumento da concentração de As livre ao comparar com o branco (apenas As(III) em solução). Este comportamento é compreendido, pois com base no pH de ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pcz}}=5,17$) das SH, no pH trabalhado (5,5) a carga superficial das SH tende a ser, majoritariamente, negativa embora também haja cargas positivas em sua estrutura. A princípio, os ânions podem estar formando pares iônicos com o As(III), especialmente em maiores concentrações deste analito (superiores a $100\mu\text{g L}^{-1}$), dificultando assim a CC As-SH. Além disso, o excesso de íons sulfato e nitrato no meio podem estar interagindo com as cargas positivas das SH de forma que pode estar havendo uma saturação dos sítios de interação deixando os íons As(III) mais livres.

Figura 27 - Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos ânions NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} .



Fonte: Autora, 2019.

Na etapa de avaliação do efeito dos cátions na CC de As(III) pelas SH (figura 28) se verificou um perfil divergente em relação ao comportamento do sistema em presença de ânions. Até uma concentração de As(III) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, houve um discreto aumento da CC de As(III) pela SH que se alterou na faixa de concentração de 100 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).

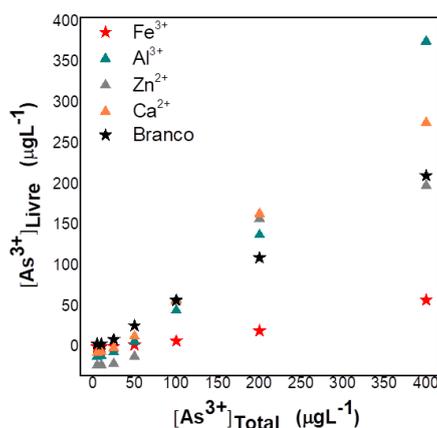
Apesar dos íons de zinco e cálcio terem o mesmo estado de oxidação, pode-se observar que a CC das SH por íons de As(III) na presença de íons de Zn^{2+} não sofreu grande influência. Ao passo que, na presença de íons de Ca^{2+} a CC foi diminuída. Este comportamento pode estar associado à diferença de concentração dos íons Zn^{2+} ($1,0 \cdot 10^2 \text{ mg L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($1,0 \cdot 10^5 \text{ mg L}^{-1}$) que era de 1000x. Nesse caso, o elevado teor de íons Ca^{2+} pode ter induzido uma competição com íons As(III) pelos sítios de interação das SH. Outro fator, baseado no estudo de Sharma e Kappler (2018) é que em maiores concentrações de As(III) e excesso de Ca^{2+} é possível haver a formação de arseniato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) pouco solúvel ($K_s = 6,8 \cdot 10^{-19}$) e, conseqüentemente, dificultar a interação As(III)-SH.

Com relação aos íons trivalentes (Fe^{3+} e Al^{3+}) pode-se observar um comportamento contrário entre esses íons ao compará-los com o branco. No caso da solução de SH-As(III) com Fe^{3+} , a CC foi aumentada em, aproximadamente, quatro vezes. Segundo a literatura, este aumento da CC é bem esclarecido, visto que, o ferro é conhecido como um dos principais íons metálicos que atuam como pontes catiônicas na interação entre espécies de arsênio e SH (GONTIJO et al, 2017). Diferentes trabalhos como Aguilera et al. (2005); AL-ABED et al. (2007); Siddiqui e Chaudhry (2017); Zang et al. (2019) relataram o aumento da complexação e adsorção das espécies inorgânicas de arsênio por matéria orgânica natural na presença de íons férricos.

De acordo com Ritter et al. (2006), em experimentos de diálise com arseniato e diferentes amostras de MON alteradas com Fe(III), há evidências que confirmam a formação de associações de As - Fe(III) – MON. Uma relação linear foi observada entre a quantidade de arseniato no complexo e o teor de Fe(III) da MON. De acordo com os autores, colóides de ferro podem fornecer sítios de ligação para oxiânions como o arseniato. O resultado para arseniato seria, então, associações coloidais de As-Fe-MON, que podem envolver a formação de complexação superficial. A formação deste complexo e estabilidade do mesmo podem, também, estar relacionados à distribuição eletrônica do íon férrico ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$), podendo receber ainda cinco elétrons em sua camada mais externa, em virtude do orbital d apresentar apenas cinco elétrons desemparelhados e este poder receber até dez elétrons.

Apesar do Al^{3+} apresentar o mesmo estado de oxidação do Fe^{3+} , este íon foi o que mais influenciou negativamente a CC das SH pelo As(III), ou melhor, dentre os quatro cátions avaliados (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Zn^{2+}) a solução de SH-As(III) que continha o íon Al^{3+} complexou um menor número de íons de arsenito. Este fato pode estar relacionado ao excesso de íons alumínio na solução que pode ter contribuído para sua competição com o As(III) por sítios de interação das SH, ocasionando menor CC As-SH.

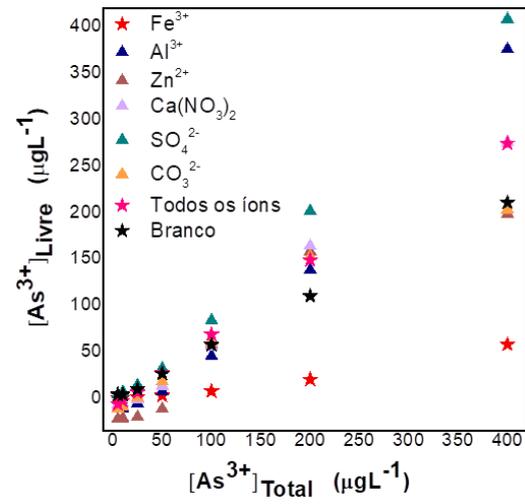
Figura 28- Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} .



Fonte: Autora, 2019.

Por fim, avaliou-se a influência da mistura de todos os íons (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Zn^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e NO_3^-) simultaneamente na mesma solução de SH e As(III), a fim de simular uma condição, naturalmente, encontrada nos solos. O resultado expresso na figura 29 demonstra que em concentrações de As(III) inferiores a 100 mgL^{-1} houve um aumento da CC de As(III) pela SH ainda que esta alteração seja bastante discreta. Entretanto, em concentrações de As(III) superiores a 100 mgL^{-1} , pode ter havido uma saturação dos sítios de interação não apenas pela presença do As(III) em maior concentração na solução, como também devido à presença de outros íons que podem competir por estes sítios das SH.

Figura 29 - Capacidade de complexação das SH por As(III) na presença dos cátions e dos ânions separadamente e todos misturados na mesma solução de SH (100 mgL^{-1}).



Fonte: Autora, 2019.

CONCLUSÕES

A etapa inicial deste trabalho envolveu a otimização da condição experimental para quantificação das espécies de As (As (III), As (V), MMA (V) e DMA (V)) por HG AFS, a qual foi obtida de forma satisfatória para todas as espécies de As.

Os estudos de interação evidenciaram que todas as espécies de As avaliadas interagiram com as SH em todas as condições de análise, sendo estas: variação da concentração das SH, variação da concentração das espécies a serem analisadas e pH. No entanto, para os estudos de CC, onde foi avaliado pH, salinidade e íons competidores, analisou-se apenas As (III), por ter sido a espécie que interagiu de forma mais eficiente com as SH.

Em se tratando dos dados de interação As-SH, ao aumentar a concentração das SH, houve maior retenção de As. Porém, essa relação é dependente do número de sítios de interação disponíveis nas SH e não necessariamente de sua concentração.

Ao variar a concentração das espécies de As, observou-se que para as espécies inorgânicas a saturação dos sítios de interação ocorreu em maiores concentrações, já para as espécies orgânicas essa saturação ocorreu em concentrações menores, o que pode estar relacionado com o seu maior impedimento estérico. Por último, ao variar o pH, a desprotonação dos grupos funcionais presentes nas SH favoreceu a um maior percentual de retenção.

Também foi possível obter o tempo em que as espécies de As e as SH entram em equilíbrio e com isso, pôde-se realizar os estudos de CC, onde foram avaliados a variação do pH, salinidade e a influência de alguns ânions e cátions. As SH mostraram-se ter uma maior CC em um meio mais alcalino e a na presença de NaCl, a depender da concentração. Os ânions avaliados indicaram uma competição pelos sítios de interação das SH, conseqüentemente, diminuindo a CC das SH pelos íons de As (III). Já os cátions, comportaram-se de maneiras distintas e a presença de íons Fe^{3+} chamou atenção por proporcionar o maior aumento da CC das SH pelos íons As (III), entre todas as condições avaliadas.

A partir dos dados obtidos, este trabalho proporcionou um entendimento da dinâmica de interação entre diferentes espécies de As e as SH de solo por meio de modelo experimental, de modo que poderá contribuir para estudos da mesma natureza em ambientes reais, especialmente aqueles que apresentem características ambientais similares.

REFERÊNCIAS

AGUILERA, I. C. A. et al. Use of hydride generation-atomic absorption spectrometry to determine the effects of hard ions, iron salts and humic substances on arsenic sorption to sorghum biomass. **Microchemical Journal**, v. 81, n. 1, p. 57-60, Ago., 2005.

AL-ABED, S. R. et al. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: influence of pH and redox potential. **Chemosphere**, v. 66, p. 775-782, Jul., 2007.

ALLEN, S. J.; MURRAY, M.; FLYNN, O. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 11, p. 25-39, 1994.

AREDES, S.; KLEIN B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, v. 29-30, p. 208213, Fev., 2012.

ASSIS, R. A. **Aperfeiçoamento e aplicações de uma metodologia para análise de especiação de arsênio por eletroforese capilar com detector de ICPMS**. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro., 2006.

BAHEMMAT, M.; FARAHBAKHS, M.; KIANIRAD, M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 307-318, Mar., 2016.

BAILEY, S. E., et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Wat. Res.**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, Out., 1998.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Rev. Ceres**, v. 61, p. 859-881, Nov./Dez., 2014.

BARRA, C. M. Especiação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

BARRA, C. M. et al., Especiação de Arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BEZERRA, P. S. S. et al. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 3, p. 639-648, 2009.

BOGGS, S.; LIVERMORE, D. G. Humic Macromolecules in Natural Waters. **Chem. Phys.**, v. 25, n. 4, p. 599-657, 1985.

BOLAN, N. et al. Phosphorus–arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability. **Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 1154-1162, Abr., 2013.

BORBA, R. P. et al., Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 970-975, 2009.

BORGGGAARD, O. K. et al. Cleaning heavy metal contaminated soil with soluble humic substances instead of synthetic polycarboxylic acids. **Soil and Plant Science**, v. 61, p. 577-581, Jul., 2011.

BORÜVKA, L.; DRÁBEK, O. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. **Plant Soil Environ.**, v. 50, n. 8, p. 339-345, Fev., 2004.

BOTERO, W G. **Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BOTERO, W. G., et al. Influence of the Extractant on the Complexing Capacity of Humic Substances from Peat for Macro and Micronutrients Using Continuous Flow: Agricultural Application and Environmental Impacts. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, n. 12, p. 2015-2020, 2013.

BOTERO, W. G., et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, ed 1-3, p. 307-311, Mai., 2010.

BRAEUER, S. et al. Homoarsenocholine – Anovel arsenic compound detected for the first time in nature. **Talanta**, v. 188, p. 107-110, Mai., 2018.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. **Wat. Res.** V. 34, n. 16, p. 3907-3916, Jan., 2000.

BRYAN, N. D. et al. Metal-humic interactions: A random structural modeling approach. BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANTEVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Ya. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. **Talanta**, v. 45, p. 977-988, Jun., 1998.

BURBA, P.; BERGH, J. V. D. On-Site Classification of Humic-Rich Hydrocolloids and Their Metal Species by Means of Online Multistage Ultrafiltration. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 4114-4120, 2002.

BURBA, P.; BERGH, J. V. D.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loading by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **J. Anal. Chem**, v. 371. p. 660-669, Out., 2001.

CANELLAS, L. P., et al. (2005a). Fracionamento da matéria orgânica humificada de solos brasileiros. In: Canellas, L. P. & Santos G. A. (Eds.). *Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF. 348p.

CANELLAS, L. P., et al. (2005b). Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In: Canellas, L. P. & Santos G. A. (Eds.). *Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF. 348p.

CANELLAS, L. P., et al. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 15-27, Set., 2015.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A (2005). *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF. 348p.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. (2005). Modelos estruturais de substâncias húmicas. In: Canellas, L. P. & Santos G. A. (Eds.). *Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF. 348p.

CATITA, D. Importância da material orgânica no solo. **Ruminantes**, Jul., Ago., Set., 2013. Disponível em: <<http://www.limousineportugal.com/imagens/matorganica.pdf>> Acesso em: 23 Ago. 2018.

CHEN, X. H.; GOSSET, T.; THEVENOT, D. R. Batch copper ion binding and Exchange properties of peat. **Wat. Res**, v. 24, n. 12, p. 1463-1471, 1990.

CHEN, Y. et al. Combined Adsorption/Ultrafiltration of Secondary Effluents Using Powdered Zeolites. **Chemical Engineering Technology**, v. 39, n. 2, p. 285-292, Set., 2016.

COTCHING, W. E. Organic matter in the agricultural soils of Tamanca, Australia – A review. **Geoderma**, v.312, p. 170-182, Out., 2018.

COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res**, v. 28, n. 16, p. 1261-1274, Set., 1994.

CUNHA, P. D. R.; DUARTE, A. A. L. S. Remoção de arsênio em águas para o consumo humano. Universidade do Minho, Portugal, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/18504>> Acesso em: 31 Ago. 2018.

DAVIES, C. A. L.; TOMLINSON, K. Heavy metals in river tees estuary sediments. **Environmental Technology**, v. 12, p. 961-972, Jul., 1991.

DE LA ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R.; TORRESDEY, G. Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 207-218, Set., 2003.

DOUSOVA, B. et al. Adsorption behavior of arsenic relating to different natural solids: Soils, stream sediments and peats. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 456-461, Jul., 2012.

DOUSOVA, B. et al. Leaching effect on arsenic mobility in agricultural soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 231-239, 2016.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2006, 399 p. ISBN 85-85864-04-4.

FAKOUR, H.; LIN, T. F. Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 569-578, Jul., 2014.

FARIAS, J. S. et al. Especificação química de arsênio inorgânico no estuário da laguna dos patos. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1401-1406, 2012.

FRANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; MOTTA, J. F. M. Diagnóstico das turfas no Brasil: Histórico da utilização, classificação, geologia e dados econômicos. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 36, p. 179-190, Mar., 2006.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio – Uma revisão histórica. **An Bras Dermatol**, v. 80, n. 1, p. 91-95, 2005.

GONTIJO, E. S. J. et al. Effects of Fe(III) and quality of humic substances on As(V) distribution in freshwater: use of ultrafiltration and kohonen neural network. **Chemosphere**, v. 188, p. 208-217, Dez., 2017.

GUSIATIN, Z. M.; KULIKOWSKA, D.; KLIK, B. Suitability of humic substances recovered from sewage sludge to remedy soils from a former As mining area – a novel approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 160-166, May., 2017.

GUSTAFSSON, J. P. Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. **GEODERMA**, V. 136, p. 320-330, Mai., 2006.

HAO, L. et al. Arsenic removal from water and river water by the combined adsorption - UF membrane process. **Chemosphere**, v. 202, p. 768-779, Mar., 2018.

HAO, L. et al. Removal of As(III) and As(V) from water using iron doped amino functionalized sawdust: Characterization, adsorptive performance and UF membrane separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 163-173, Fev., 2016.

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, Ago., 2001.
HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 681-689, Fev., 2006.

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

IBGE. **Manual Técnico de Pedologia**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2007, n. 4, 316 p. Disponível em: <http://www.univale.br/sites/biblioteca/biblioteca_online_agronegocio/livrosbiblioteca/8/Manual%20tecnico%20de%20Pedologia.pdf> Acesso em 20 ago. 2018

IHSS. **International Humic Substances Society**. Disponível em: <<http://humic-substances.org/>> Acessado em: 24 de Ago. 2018.

JACUNDINO, J. S., et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: Prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 708-715, Abr., 2015.

JEONG, S. et al. Development of a simultaneous analytical method to determine arsenic speciation using HPLC-ICP-MS: Arsenate, arsenite, monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, dimethyldithioarsinic acid and dimethylmonothioarsinic acid. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 295-300, 2017.

KASIULIENE, A., et al. Removal of metal (oid)s from contaminated water using iron-coated peat sorbent. **Chemosphere**, v. 198, p. 290-296, Fev., 2018.

KESICI, G. G., Arsenic Ototoxicity. **Journal of Otology**, v. 11, p. 13-17, 2016

KOCHANY, E. L. Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review. **Quimiosfera**, v. 202, p. 420-437, Jul., 2018.

KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN, Z. M.; BULKOWSKA, K.; KLIK, B. Feasibility of using substances from compost to remove heavy metal (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 882-891, Ago., 2015.

KUMAR, B. M.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, p. 201-235, Fev., 2002.

LÁZARO, E. A. et al. Arsenic(V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: Effects of organic matter addition and phosphate competition. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 71-79, Mai., 2016.

LE, X. C. et al. Speciation of Key Arsenic Metabolic Intermediates in Human Urine. **Anal. Chem.**, v. 72, p. 5172-5177, Nov., 2000.

LEE, S.; ROH, Y.; KOH, D. C. Oxidation and reduction of redox-sensitive elements in the presence of humic substances in subsurface environments: a review. **Chemosphere**, v. 220, p. 86-97, Nov., 2019.

LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, v. 528, Dez., 2015.

LEIVISKA, T., et al. Enhancing peat metal sorption and settling characteristics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 346-351, Nov., 2018.

LI, S. et al. Effects of high sulfate concentration on the mobility of arsenic the sediment-water interface. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 154, p. 311-320, Jun., 2018.

LIN, H. T.; WANG, M. C. LI, G. C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. **Chemosphere**, v. 56, p. 1105-1112, Mai., 2004.

LOURIE, E.; GJENGEDAL, E. Metal sorption by peat and algae treated peat: Kinetics and factors affecting the process. **Chemosphere**, v. 85, p. 759-764, Jul., 2011.

MANDA, B. K. et al. Identification of Dimethylarsinous and Monomethylarsonous Acids in Human Urine of the Arsenic-Affected Areas in West Bengal, India. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 14, p. 371-378, Dez., 2001.

McKAY, G. Peat for Environmental Applications: A Review. **Desenvolvimento em Engenharia Química e Processamento Mineral**, v. 4, p. 127-155, 2008.

McLELLAN, J. K., ROCK, C. A. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. MENDEZ, E. M. P.; HAVEL, J.; PATOCKA, J. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. **J. Appl. Biomed.**, v.3, p. 13-24, Nov., 2005.

MILNE, C. J.; KINNIBURGH, D. G.; TIPPING, E. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Binding by Humic Substances. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 10, p. 2049-2059, 2001. MOORE, P. D. The ecology of peat-forming processes: a review. **International Journal of Coal Geology**, v. 12, p. 89-103, Jun., 1989.

NIFAN'EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Ya.; 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, p.257-267, Jul., 1999.

OLIVEIRA, D. A. V. Interaction Study Between Humin and Phosphate: Possible Environmental Remediation for Domestic Wastewater. **Water Air Soil Pollut**, vp. 228-265, Jul., 2017.

OLIVEIRA, L. K. **Interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica natural**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

PAUL, B.; SARKAR, A., The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review. **Chemosphere**, v. 158, p. 37-49, 2016.

PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v. 31, p. 477-481, Nov., 2000.

PICCOLO, A. Reactivity of added humic substances towards plant available heavy metals in soils. **The Science of the Total Environment**, v. 81/81, p. 607-617, 1989.

PICCOLO, A. The sup of humic substances. ramolecular structur. **Soil Science**, v. 166, n. 1, p. 810-832, Ago., 2001.

PINHEIRO, J. P. et al. Especificação termodinâmica de metais traços com substâncias húmicas: o modelo NICA-DONNAN. **Química Nova**, v. 40, n. 10, p. 1191-1203, 2017.

POIRIER, V.; ROUMET, C.; MUNSON, A. D. The root of the matter: Linking root traits and soil organic matter stabilization processes. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 120, p. 246-259, Fev., 2018.

PORIER, V.; ROUMET, C. MUNSON, A. D. The root of matter: Linking root traits and soil organic matter stabilization processes. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 120, p. 246-259, Fev., 2018.

RICE, J. A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Org. Geochem**, v. 17, n. 5, p. 635-648, Abr., 1991.

RITTER, K. et al. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter – suspended Fe(III). **Environ. Sci. Technol**, v. 40, p. 5380-5387, 2006.

ROBLES, A. S. et al. Arsenic removal from aqueous solutions and the impact of humic and fulvic acids. **Journal of Cleaner Production**, v. 159, p. 425-431, Mai., 2017.

ROBLES, A. S. et al. Effects of the presence of organic matter on the removal of arsenic from groundwater. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 720-728, Fev., 2018.

ROCHÍN, J. R., et al. Effect of low salinity on acute arsenic toxicity and bioconcentration in shrimp *Litopenaeus Vannamei* juveniles. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 218, p. 1-7, 2019.

ROMÃO, L. P. C. et al. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, p. 1097-1100, Fev., 2003.

ROSA, A. H. et al. Especificação de metais e metaloides em ambientes aquáticos: conceitos, técnicas e aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, 2017.

ROY, C.; CHORNET, E. The pyrolysis of peat. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 5, p. 261-332, Jun., 1983.

SCHNEIDER, M. et al. Determination of arsenic in agricultural soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**, v. 188, p. 722-728, 2018.

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

SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Revistamatéria**, v. 20, n.01, p. 100-114, 2015.

SOUZA, S. O. et al. Cyanogenic Residues: Environmental Impacts, Complexation with Humic Substances, and Possible Application as Biofertilizer. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, p. 2223, 2014.

SOUZA, S. O. et al. Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro. **J Soils Sediments**, v. 16, p. 1764-1775, Jan., 2016.

SPEDDING, P. J. Peat: Review. **Fuel**, v. 67, Jul., 1988.

TIPPING, E.; HURLEY, M. A. A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. **Journal of Soil Science**, v. 39, p. 505-519, 1988.

TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M. A. Humic Substances in acid surface waters; modeling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH. **Wat. Res.**, v. 25, n. 4, p. 425-435, Nov., 1991.

TUSCHALL, J. R. Application of continuous-flow ultrafiltration and competing ligand/differential spectrophotometry for measurement of heavy metal complexation by dissolved organic matter. **Analytica Chimica Acta**, v. 149, p. 47-58, Set., 1983.

USDA. **Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Marking and Interpreting Soil Surveys**. 2 ed. Washington, 1999, n. 436, 886p. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051232.pdf> Acesso em: 20 ago. 2018.

WALSH, K. G., et al. Arsenic speciation in natural Waters by cathodic stripping voltametry. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n.1, p.1-8, 2010.

WANG, F. et al. A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension. **Chemical Geology**, v. 495, p. 67-75, Ago., 2018.

WANG, J. et al. Effect of exogenous phosphate on the lability and phytoavailability of arsenic in soils. **Chemosphere**, v. 196, p. 540-547, 2018.

WATANABE, C. H. et al. Toxicity assessment of arsenic and cobalt in the presence of aquatic humic substances of different molecular sizes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, p. 1-8, Jan., 2017.

WEN, S.; ZHU, X. Speciation of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 181, p. 265-270, 2018.

WENG, L. et al. Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 7494-7500, Dez., 2006.

WERNER, J. et al. Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species **Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 121-136, Mai., 2018.

YANG, F. et al. Arsenic characteristics in the terrestrial environment in the vicinity of the Shimen realgar mine, China. **Science of the Environment**, v. 626, p. 77-86, Jan., 2018.

ZHANG, J.; HE, M.; SHI, Y. Comparative sorption of benzo[]phrene to different humic acids and humin in sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 802-809, Dez., 2009.

ZHANG, W. et al. A novel nanostructured Fe-Ti-Mn composite oxide for highly efficient arsenic removal: preparation and performance evaluation. **Colloids and Surfaces A**, v. 561, p. 364-372, 2019.

PEREIRA, S. F. P. et al., Determinação espectrofotométrica do arsênio em solo da cidade de Santana-AP usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) modificado. **ACTA AMAZONIC**, Belém, v. 39, n. 4, p. 953-960, 2009.

GUARDIA de la, M. et al. Non-chromatographic of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction. **Talanta**, v.75, p. 811-816, 2008.

TAKASE, I; et al. A Geração Química de Vapor em Espectrometria Atômica. **Química nova**, 25, 6B, 1132-1144, 2002.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2011.

TAYLOR, V. et al. Human exposure to organic arsenic species from seafood. **Science of the Total Environment**, v.580, p. 266-282, 2017.

CHEN, J. et al. Pathways of arsenic uptake and efflux. **Environment International**, v. 126, p. 585-597, 2019.

WANG, Y. et al. A simple and sensitive non-chromatographic method for quantification of four arsenic in rice by hydride generation – atomic fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 149, p. 197-202, 2018.

SCATCHARD, G. The attractions of proteins for small molecules and ions. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 51, n. 4, p. 660–672, 1949.

GEZICI, O. et al. Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. **Separation and Purification Technology**, v. 55, p. 132-139, 2007.

NASCIMENTO, F. R. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, CE: UFC. 2014.