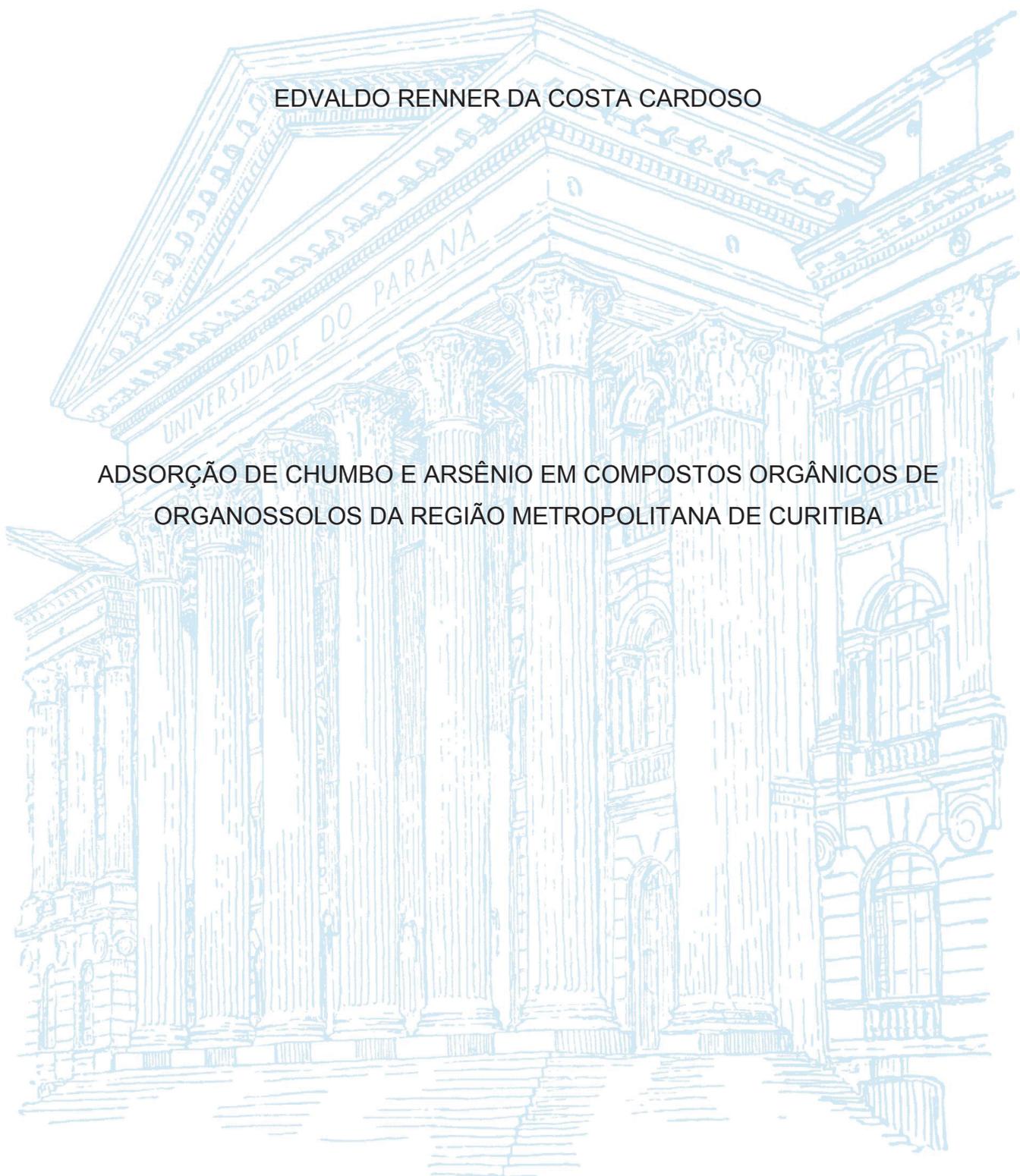


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDVALDO RENNER DA COSTA CARDOSO

ADSORÇÃO DE CHUMBO E ARSÊNIO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS DE  
ORGANOSSOLOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA



CURITIBA

2020

EDVALDO RENNER DA COSTA CARDOSO

ADSORÇÃO DE CHUMBO E ARSÊNIO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS DE  
ORGANOSSOLOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Eloana Janice Bonfleur

Coorientadores:

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Prof. Dr. Jeferson Dieckow

CURITIBA

2020

## FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Edvaldo Renner da Costa

Adsorção de chumbo e arsênio em compostos orgânicos de organossolos da região metropolitana de Curitiba. / Edvaldo Renner da Costa Cardoso. - Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo.

Orientadora: Eloana Janice Bonfleur.

Coorientadores: Vander de Freitas Melo; Jeferson Dieckow.

1. Organossolos. 2. Água subterrânea. 3. Solos - Teor de chumbo.  
4. Solos - Teor de Arsênio. I. Bonfleur, Eloana Janice. II. Melo, Vander de Freitas. III. Dieckow, Jeferson. IV. Título. V. Universidade Federal do Paraná.

Sistema de Bibliotecas/UFPR  
Guilherme Luiz Cintra Neves - CRB9/1572

# TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -  
40001016014P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de EDVALDO RENNEN DA COSTA CARDOSO intitulada: ADSORÇÃO DE CHUMBO E ARSÊNIO EM MATÉRIA ORGÂNICA DE ORGANOSSOLOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA, sob orientação da Profa. Dra. ELOANA JANICE BONFLEUR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2020.

  
ELOANA JANICE BONFLEUR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
VANDER DE FREITAS MELO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
JEFERSON DIECKOW

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
LETÍCIA DE PIERRI

Avaliador Externo (INSTITUTOS LACTEC)

## **Agradecimentos**

- A Deus por ter me concedido o dom da vida e ter sido minha fortaleza nos momentos difíceis.

- Aos meus pais, em especial à minha mãe Domingas dos Santos Renner Cardoso, que mesmo distante no decorrer deste percurso nunca deixou de acreditar em mim e sempre incentivou para que eu concluísse as minhas empreitadas.

- Aos amigos adquiridos no departamento, em especial aos colegas com os quais tive oportunidade de dividir todos os dias por quase dois anos: Stallone da Costa Soares, Ismael Ramalho da Costa Soares e Isaías António de Paiva, forte abraço.

- Aos amigos com quem tive o privilégio de dividir o ambiente de trabalho e lazer (laboratório de Mineralogia): Danilo Martins, Ismael Soares, Samara Testoni, Dione Aguiar, Lenir Gotz, Ricardo Otto, Mateus Pilar, Juliana Pereira, Mylena Santos e Deise Paludo. Embora o ambiente fosse acadêmico, as brincadeiras diárias fizeram com as atividades acadêmicas fossem realizadas de forma prazerosa, sentirei saudades.

- À dupla dinâmica, Carla Albuquerque e Fabiana Gavelaki (dream team) que fizeram muito mais do que o papel de auxiliares de laboratório e se tornam amigas muito queridas, sentirei saudades.

- Aos professores Eloana Janice Bonfleur e Jeferson Dieckow pela orientação, disposição, paciência e ensinamentos durante a realização do trabalho.

- Ao professor Vander de Freitas Melo, também pela orientação, disposição, paciência e ensinamentos durante a realização do trabalho, mas sobretudo por ser essa pessoa amiga e admirável, com que tive o prazer de dividir não só os momentos acadêmicos mas também algumas resenhas, muito obrigado.

- À Maria Aparecida, técnica do laboratório de Mineralogia, a qual é uma pessoa indispensável para a realização das análises, além das conversas e conselhos de mãe, muito obrigado.

- Aos outros professores funcionários que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização de trabalho e em especial à Denise de Conti pela simpatia, disponibilidade, alegria e paciência.

- Por fim, agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos e à Universidade Federal do Paraná bem como o Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – DSEA, pela oportunidade e disponibilização da vaga que possibilitou a realização do curso de mestrado.

## RESUMO

Os Organossolos desempenham papel fundamental na regulação e equilíbrio do lençol freático, assim como na biodiversidade de diversos ecossistemas, sequestro de carbono e adsorção de substâncias como metais pesados e outros poluentes, impedindo que estes cheguem ao lençol freático. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho, identificar os compostos orgânicos da matéria orgânica do solo (MOS) que influenciam a adsorção do chumbo (Pb) e arsênio (As) em meio ácido e básico. Para tal, quatro amostras de Organossolos distribuídas em cinco pontos amostrais nos municípios de Piraquara e Balsa Nova, ambos situados no estado do Paraná – BR foram coletadas nos primeiros 5 cm do solo. As amostras foram secas ao ar, peneiradas e submetidas à pirólise em combinação com cromatografia gasosa (Py-CG/MS) para identificação de compostos orgânicos. Após concentração do material orgânico via remoção de materiais paramagnéticos utilizando solução de HF (10%) as amostras foram saturadas com 24.000 ppm de Pb e As de forma isolada e em dois valores pH, sendo um ácido e outro básico. Em seguida, foram determinados os teores trocáveis tanto do Pb como do As e com o resíduo da extração, determinados os teores pseudo-totais. Como forma de verificar a influência e possíveis interações entre os teores adsorvidos de forma específica e não específica, os dados da pirólise e os teores de metais adsorvidos foram plotados juntos por meio da análise de componentes principais. Observou-se correlações positivas entre o Pb trocável em pH 3,5 com os compostos fenólicos ( $r = 0,6$ ;  $p = 0,03$ ), ligninofenóis ( $r = 0,5$ ;  $p = 0,05$ ) e esteróis ( $r = 0,6$ ;  $p = 0,006$ ). Já para o Pb trocável em pH 7,0 não foram observadas correlações significativas com os compostos identificados. No que diz respeito ao Pb adsorvido de forma específica houve correlação significativa com os compostos alifáticos: alcenos ( $r = 0,8$ ;  $p < 0,01$ ), alcanos ( $r = 0,8$ ;  $p < 0,01$ ) e metilcetonas ( $r = 0,7$ ;  $p < 0,01$ ). Em relação ao As, o aumento do pH de 3,5 para 8,0 desfavoreceu o processo de adsorção tanto de esfera externa (forma trocável) como de esfera interna (teores pseudo-totais), sendo a maior correlação encontrada do As trocável com os ligninofenóis em pH 8,0 ( $r = 0,55$ ;  $p = 0,01$ ). Também não foram observadas correlações significativas entre o As adsorvido de forma específica e os compostos identificados. Assim, sob as condições em que o trabalho foi desenvolvido, não houve influência da qualidade do material orgânico na adsorção de As. Para o Pb, os compostos alifáticos da MOS (alcenos e alcanos) favoreceram a adsorção independentemente do pH do meio.

Palavras-chave: Alcanos. Alcenos. Py-GC/MS. Matéria Orgânica do Solo.

## ABSTRACT

Histosols play a fundamental role in the regulation and balance of the groundwater, as well as in the biodiversity of various ecosystems, carbon sequestration and adsorption of substances such as heavy metals and other pollutants, preventing them from reaching the water groundwater. In this sense, the objective of this work was to identify the organic compounds of the soil organic matter (SOM) that influence the adsorption of lead (Pb) and arsenic (As) in acid and basic conditions. For that, four samples of Histosols distributed in five sampling points in the municipalities of Piraquara and Balsa Nova, both located in the state of Paraná - BR were collected in the first 5 cm of the soil. The samples were dried in air, sieved and submitted to pyrolysis in combination with gas chromatography (Py-CG / MS) to identify organic compounds. After concentration of organic material via removal of paramagnetic materials using HF solution (10%) the samples were removed. saturated with 24,000 ppm of Pb and As in isolation and in two pH values, one acid and the other basic. Then, the exchangeable contents of both Pb and As were determined and with the extraction residue, the pseudo-total contents were determined. As a way of verifying the influence and possible interactions between the adsorbed contents in a specific and non-specific way, the pyrolysis data and the contents of adsorbed metals were plotted together through the principal components analysis. Positive correlations were observed between Pb exchangeable at pH 3.5 with phenolic compounds ( $r = 0.6$ ;  $p = 0.03$ ), ligninophenols ( $r = 0.5$ ;  $p = 0.05$ ) and sterols ( $r = 0.6$ ;  $p = 0.006$ ). For Pb exchangeable at pH 7.0, no significant correlations were observed with the compounds identified. With regard to Pb adsorbed specifically, there was a significant correlation with aliphatic compounds: alkenes ( $r = 0.8$ ;  $p < 0.01$ ), alkanes ( $r = 0.8$ ;  $p < 0.01$ ) and methyl ketones ( $r = 0.7$ ;  $p < 0.01$ ). In relation to As, the increase in pH from 3.5 to 8.0 disadvantaged the adsorption process of both the external sphere (exchangeable form) and the internal sphere (pseudo-total contents), with the greatest correlation found between the As exchangeable with ligninophenols at pH 8.0 ( $r = 0.55$ ;  $p = 0.01$ ). There were also no significant correlations between As adsorbed specifically and the compounds identified. Thus, under the conditions in which the work was developed, there was no influence of the quality of the organic material on the adsorption of As. For Pb, while the aliphatic compounds of MOS (alkanes and alkenes) favored adsorption regardless of the pH of the medium.

Keywords: Alkanes. Alkenes. Py-GC/MS. Soil Organic Matter.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO. ....	20
FIGURA 2 - MATERIAL SATURADO COM Pb E As EM MEBRANAS DE DIÁLISE.	24
FIGURA 3 – TEOR DE CARBONO EM AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%).....	26
FIGURA 4 - TEOR DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%) .....	27
FIGURA 5 - RELAÇÃO C/N ANTES E APÓS TRATAMENTO COM HF (10%). .....	28
FIGURA 6 TEORES DE Pb TROCÁVEL ADSORVIDOS NORMALIZADOS AO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5.....	32
FIGURA 7 - TEORES DE Pb TROCÁVEL ADSORVIDOS NORMALIZADOS AO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 7,0.....	33
FIGURA 8 - PRECIPITAÇÃO DO Pb EM pH 6,0 EM RELAÇÃO AO pH 3,5. ....	34
FIGURA 9 TEORES DE Pb EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM PH 3,5. ....	35
FIGURA 10 - TEORES DE Pb EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM PH 7,0.....	36
FIGURA 11 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O Pb ADSORVIDO DE ESFERA EXTERNA E INTERNA EM pH 3,5 E 7,0. .....	37
FIGURA 12 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O Pb ADSORVIDO DE ESFERA INTERNA EM pH 3,5 E 7,0 COM OS ALCENOS E ALCANOS DE CADEIA CURTA E LONGA. ....	39
FIGURA 13 - TEORES DE As TROCÁVEL ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5. ....	40
FIGURA 14 - TEORES DE As TROCÁVEL ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 8,0. ....	41
Figura 15 - Relação entre o As trocável asorvido em pH 3,5 e 8,0. ....	42

FIGURA 16 - TEORES DE As EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5. ....	42
FIGURA 17 - TEORES DE As EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 8,0. ....	43
Figura 18 - Relação entre o As pseudo-total adsorvido em pH 3,5 e 8,0. ....	44
FIGURA 19 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O As ADSORVIDO DE ESFERA EXTERNA E INTERNA EM pH 3,5 E 8,0.....	45
Figura 20 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%).PONTOS 1A, 1B, 1C E 1D. .....	58
FIGURA 21 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 2A, 2B, 2C e 2D. ....	59
FIGURA 22 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 3A, 3B, 3C e 3D. ....	60
FIGURA 23 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 4A, 4B, 4C E 4D. ....	61
FIGURA 24 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 5A, 5B, 5C E 5D. ....	62

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS.....	21
TABELA 2 - PERCENTUAL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NA PIRÓLISE AGRUPADOS DE ACORDO COM SUA SEMELHANÇA QUÍMICA.....	31
TABELA 3 - TEORES TOTAIS DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS ESTUDADAS ANTES DO TRATAMENTO COM HF (10%).....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Al	- Alumínio
As	- Arsênio
As(III)	- Arsenito
As(V)	- Arsenato
ASE	- Área superficial específica
Ba	- Bário
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
Cd	- Cádmi
CH <sub>4</sub>	- Metano
cm	- Centímetros
Cmol <sub>c</sub>	- Centimol-carga
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de carbono
Cr	- Cromo
CTA	-Capacidade de troca de ânions
CTC	- Capacidade de troca de cátions
Cu	- Cobre
Eh	- Potencial redox
EPA	- Environmental Protection Agency
Fe <sup>3+</sup>	- Ferro
g	- Gramas
He	- Hélio
HCl	- Ácido clorídrico
HF	- Ácido fluorídrico
K	- Potássio
Kg	- Kilogramas
Mg	- Magnésio
mg	- Miligramas
mL	- Mililitros
mm	- Milímetros
mmol	- Milimol

Mn - Manganês  
Mo - Molibidênio  
MOS - Matéria orgânica do solo  
N - Nitrogênio  
NaOH - Hidróxido de sódio  
Ni - Níquel  
°C - graus celsius  
P - Fósforo  
Pb - Chumbo  
PCA - Principal components analysis  
pH - Potencial hidrogeniônico  
Py-CG/MS - pirólise em combinação com cromatografia gasosa  
QI - Quociente de inteligência  
rpm - rotações por minuto  
S - Enxofre  
S<sub>2</sub><sup>-</sup> - Sulfeto  
Sb - Antimônio  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfato  
V - Vanádio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
2.1	ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS .....	20
2.2	CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO DAS AMOSTRAS .....	21
2.3	IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	22
2.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO E CHUMBO EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO.....	23
2.5	TRATAMENTO DOS DADOS .....	25
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>26</b>
3.1	CARBONO E NITROGÊNIO TOTAL .....	26
3.2	COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS .....	28
3.3	ADSORÇÃO DE CHUMBO .....	32
3.4	ADSORÇÃO DE ARSÊNIO .....	40
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>48</b>
	<b>APÊNDICE - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS ESTUDADAS ...</b>	<b>58</b>
	<b>ANEXO - TEORES TOTAIS DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS ESTUDADAS ANTES DO TRATAMENTO COM HF (10%).....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os Organossolos apresentam elevado teor de material orgânico (teor de C orgânico igual ou superior a  $80 \text{ g kg}^{-1}$ ), resultantes da deposição e acúmulo de resíduos vegetais em diferentes estádios de decomposição e em condições de excesso de água e/ou baixas temperaturas, além de apresentar cores escuras, elevada acidez e alta capacidade de troca de cátions (EMBRAPA, 2013; SOARES et al., 2015).

Junto com as turfeiras, apenas 3% da área terrestre do mundo é coberta por solos orgânicos (JOOSTEN et al., 2012). No Brasil, as unidades de mapeamento que apresentam Organossolos, somam uma área menor que 0,1% de todo o território nacional (PEREIRA; ANJOS; VALLADARES, 2005). No que diz respeito as áreas de ocorrência, os Organossolos têm sido mais frequentemente identificados nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste do Brasil, sendo geralmente associados aos ambientes de várzeas interioranas, baixadas litorâneas ou ainda, em regiões altimontanas (SILVA et al., 2014). Estes solos desempenham papel fundamental na regulação e equilíbrio do lençol freático, assim como na biodiversidade de diferentes ecossistemas e sequestro de carbono (KLIMKOWSKA *et al.*, 2010). São solos caracterizados por apresentarem elevada acidez e baixa saturação por bases (EBELING et al., 2008), bem como baixos teores de macro e micro nutrientes (EBELING et al., 2011). A acidificação destes solos ocorre com a exposição dos mesmos aos agentes do intemperismo, nomeadamente o clima e ou seus agentes oxidativos, que resulta na rápida diminuição do pH (EGLI et al., 2010).

Em condições de alagamento, ocorre a saída do principal agente oxidativo ou receptor de elétrons que é o oxigênio ( $\text{O}_2$ ), fazendo com que os microrganismos anaeróbios passem a usar outros compostos oxidativos como receptores de elétrons, por exemplo: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), manganês ( $\text{Mn}^{4+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), reduzindo-os para nitrogênio elementar ( $\text{N}_2$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), respectivamente. A intensificação do metabolismo anaeróbio e conseqüente intensificação da redução dos compostos oxidados diminui o potencial redox (Eh) que é inversamente proporcional ao pH, ou seja, quanto mais reduzido o meio, menor o valor de Eh e maior o valor de pH e, vice-versa (SOUSA; VAHL; OTERO, 2009)

A capacidade de troca de cátions (CTC) tem relação com o grau de decomposição do material orgânico, podendo chegar a valores bastante elevados, na ordem de  $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (VEGAS-VILARRÚBIA et al., 2010). A reatividade destes solos aumenta com o grau de decomposição do material parental, que por sua vez promove aumento da área superficial específica (ASE), além da contribuição dos processos bioquímicos para o fornecimento de grupos carboxílicos e hidroxilas fenólicas (EVERETT, 1983) cuja geração de cargas depende do pH.

Além disso, os solos orgânicos (Organossolos) desempenham papel fundamental como filtro, impedindo que substâncias como metais pesados e outros poluentes cheguem ao lençol freático devido ao grande número de sítios reativos provenientes da matéria orgânica do solo (MOS) (LIANG et al., 2019). Os mecanismos de interação da MOS com os íons dissolvidos em solução são explicados pelo fenômeno de adsorção. O processo de adsorção ocorre devido a interação entre materiais que possuam propriedades de reter ou acumular uma ou mais espécies de íons ou moléculas presentes no meio (XU et al., 2002).

Dada a natureza heterogênea da MOS, diversos mecanismos de adsorção podem ocorrer, até mesmo de forma combinada (Ding e Shang, 2010), dentre eles, a troca de ligantes, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio, pontes catiônicas (GU et al., 1994; ARNARSON e KEIL, 2000), bem como complexos de esfera externa e interna.

A interação entre a MOS e íons metálicos resulta na formação de complexos organometálicos, denominados também de quelatos, que possuem considerada estabilidade no perfil do solo (TADINI et al., 2018). Assim, Adusei et al. (2019), definem complexos como sendo estruturas resultantes da ligação de uma ou mais moléculas aos íons metálicos. Se dois ou mais grupos funcionais da MOS interagindo por um único ligante se ligam a um cátion por exemplo, constitui um quelato (SPOSITO, 2008).

A troca de ligantes constitui uma reação química na qual ocorre ligação direta de grupos funcionais que contenham oxigênio na sua estrutura e o adsorbato, sendo este mecanismo mais ou tão forte quanto a complexação de esfera interna. Além disso, este mecanismo ocorre em valores de pH que favoreçam a formação de cargas positivas no adsorbato ou ainda em ânions (SPOSITO, 2008). Quando os cátions atuam como pontes entre superfícies carregadas negativamente ou entre

grupos aniônicos ou ainda entre polímeros orgânicos polares, formam-se as chamadas pontes catiônicas (ARNARSON e KEIL, 2000).

Quando o processo de adsorção ocorre sem nenhuma molécula de água interposta entre o grupo funcional ligante e o sorbato, tem-se o que é chamado de complexo de esfera interna. Por outro lado, na presença de pelo menos uma molécula de água interposta entre o ligante e o sorbato, a formação será de um complexo de esfera externa (DICK et al., 2009; OTHA et al., 2012; ADUSEI-GYAM et al., 2019).

Via de regra, os cátions metálicos monovalentes tendem a formar complexos de esfera externa com os grupos funcionais polarizados da matéria orgânica ou até mesmo mineral, enquanto que, os cátions bivalentes por sua vez, possuem a capacidade de formar tanto complexos de esfera externa como os de esfera interna, entretanto, o Pb por exemplo, formam preferencialmente complexos de esfera interna (SPOSITO, 2008).

Os metais pesados têm sua origem no solo de forma natural (material de origem) ou pela ação antrópica, como atividades industriais, de mineração ou ainda por meio de atividades agropecuárias (MATTA e GJYLI, 2016). Dentre eles, o Arsênio (As) e o Chumbo (Pb) merecem especial atenção, pois lideram em primeiro e segundo lugar, respectivamente, os elementos mais perigosos à saúde humana, animal e ao meio ambiente (Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças – ATSDR, 2017).

Ainda que extremamente tóxico, a disponibilidade e toxicidade do As depende muito da forma química em que o mesmo se encontra no meio, podendo ser encontrado nas formas inorgânicas como arsenato [As(v)] e arsenito [As(III)] que são as formas letais para o meio ambiente e seres vivos (MATTA e GJYLI, 2016). Assim, a biodisponibilidade deste elemento no solo, depende essencialmente de propriedades edáficas e condições climáticas, que governam a especiação do mesmo, sendo que, o As(v) é comumente encontrado em solos sob condições aeróbicas e o As(III) predominantemente encontrado em solos de ambientes anaeróbicos (ZHAO; MCGRATH; MEHARG, 2010). Langner, Mikutta e Kretzchmar (2012) trabalhando com turfeiras enriquecidas com As, mostraram que a MOS pode formar ligações covalentes entre o arsenito e grupos funcionais contendo enxofre (S). Além destes, foi comprovada também forte interação entre o As e os grupos funcionais amino da MOS (WANG; MULLIGAN, 2006).

A presença de Pb no ambiente pode ocasionar uma série de problemas ligados a fauna e flora, associado a diversos problemas para a saúde humana, podendo causar danos ao cérebro que podem refletir em baixo coeficientes de Inteligência (QI), problemas comportamentais e auditivos (GRANDJEAN e LANDRIGAN, 2014). Quando em contato com as plantas, o Pb pode afetar a germinação de algumas espécies bem como processos vitais como fotossíntese, absorção de água, permeabilidade das membranas celulares e até mesmo inibir a respiração (PAIVA, 2000; SHARMA e DUBEY, 2005). Além disso, ainda que em baixas concentrações, este cátion metálico pode causar danos ao sistema nervoso e imunológico, tanto de seres humanos como de animais (CHEN et al., 2020).

A complexação de Pb pela matéria orgânica tende a aumentar de acordo com o aumento nos de matéria orgânica dissolvida, o que sugere a existência de sítios específicos de complexação (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009). Tanto o pH como a MOS influenciam a adsorção de Pb no solo, sendo o pH responsável pelo aumento ou diminuição dos sítios de troca iônica e a MOS através da sua alta reatividade oriunda dos grupos funcionais como hidroxil, carboxil e aminos (AHMED et al., 2015). O aumento de pH e a presença de grupos fenólicos na MOS propiciam o aumento da capacidade de adsorção do Pb no solo (AHMED et al., 2015).

Visando o entendimento dos componentes da MOS que participam das reações de adsorção de espécies em solução, diversas técnicas têm sido empregadas visando estudar a qualidade da MOS (GILLESPIE et al., 2013). A pirólise em combinação com cromatografia gasosa/ espectrometria de massa tem sido alvo de inúmeros estudos, haja em vista a obtenção de resultados que permitem uma caracterização detalhada da MOS, permitindo assim a identificação de compostos orgânicos (SCHELLEKENS et al., 2015; MAZZETTO et al 2019). A identificação destes compostos é realizada a nível molecular, permitindo identificar compostos derivados de polissacarídeos, ligninas, compostos nitrogenados, dentre outros (RUMPEL et al., 2009; MARÍA et al., 2012). Ainda de acordo com Derenne e Quenea (2015), a heterogeneidade da MOS provém da decomposição da biomassa vegetal e animal, fazendo com que os produtos da pirólise consistam basicamente em marcadores de macromoléculas como proteínas, carboidratos, lignina e até mesmo biopolímeros alifáticos, sendo os produtos da pirólise dessas moléculas identificados por meio de análises semiquantitativas.

Assim, os grupos funcionais geralmente ligados aos hidrocarbonetos dão origem às classes de compostos como: halogenalcenos; álcoois; éteres; fenóis; aldeídos e cetonas; ácidos carboxílicos; ésteres; aminas, aminoácidos, amidas (ATIKINS e JONES, 2012), sendo que, as cargas (negativas, por exemplo) existentes no solos têm sua origem na dissociação do H dos grupos carboxílicos (COOH). Além disso, a hidroxila dos grupos fenólicos (-OH) e as aminas (-NH<sub>2</sub>) também por meio da dissociação geram cargas negativas e, através da protonação, originam cargas positivas (DICK et al., 2016). Entretanto, são os grupos carboxílicos (pKa ~3,5) os maiores responsáveis pelas cargas negativas da MOS, haja em vista a maior facilidade de dissociação destes em faixa normal de pH (entre 4 e 5) dos solos. Quando dissociados, o ânion carboxilato (COO<sup>-</sup>) permite a formação de complexos com cátions metálicos (SPOSITO, 2008).

Dentre as diversas biomoléculas existentes na natureza, a lignina se destaca como a segunda mais abundante, podendo sua degradação gerar inúmeros sítios de troca iônica que participam dos diversos processos de adsorção (MOHAN; PITTMAN e STEELE, 2006). A presença de compostos orgânicos originados da lignina, a exemplo do siringuil, são provenientes da degradação parcial de plantas, e remete para certa presença dos grupos funcionais como carboxil e carbonil (SAIZ-JIMENEZ e DE LEEUW, 1986), sendo os compostos fenólicos os principais produtos de pirólise da degradação das ligninas (KAAL; WAGNER; JAFFÉ, 2016). Além do siringuil, os biomarcadores resultantes da pirólise da lignina são conhecidos, como 4-vinilfenol, 2-metoxifenol (guaiacol) e 2,6-dimetoxifenol (siringol) (MARTIN; SAIZ-JIMENEZ; CERT, 1979; SCHELLEKEN et al., 2013). Além das ligninas, macromoléculas como polissacarídeos e proteínas constituem a maior fonte de pirolisados com estruturas aromáticas (SCHELLEKENS et al., 2017).

Considerando-se a polaridade e hidrofobicidade da MOS, são considerados hidrofóbicos e portanto, não polares, compostos aromáticos conjugados com estruturas fenólicas. Por outro lado, os compostos alifáticos assim como os nitrogenados constituem a fração hidrofílica (polar) (ADUSEI-GYAM et al., 2019).

No que diz respeito aos compostos alifáticos, três principais fontes provenientes da decomposição vegetal são sugeridas, sendo elas: os lipídios extraíveis, os biopoliésteres como cutina e suberina, e por fim, os biopolímeros não hidrolisados (TEGELAAR; LEEUW; SAIZ-JIMENEZ, 1989). Ainda de acordo com Nierop (1998), boa parte dos pirolisados dos compostos alifáticos são compostos por

séries homólogas de alcenos e alcanos, sendo boa parte dos alcenos e alcanos produtos da pirólise com origem em biopolímeros com a cutina e suberina (TEGELAAR et al., 1995). Assim como os alcenos e os alcanos, as metilcetonas constituem a classe de produtos da pirólise com tendência a aumentar em solos com condições de baixa fertilidade, elevada acidez e alto potencial redox (BUURMAN e ROSCOE, 2011). Ainda segundo os autores, outra classe de produtos da pirólise, os ésteres, são encontrados geralmente em baixas concentrações no solo, uma vez que, os mesmos são facilmente degradados pela ação dos microrganismos.

Existem indícios da suposta interação entre o As(III) e os grupos carboxílicos e fenólicos do ácido húmico, e do As(V) também com o ácido húmico, desde que existam grupos funcionais como hidroxilas e fenólicos (OLIVEIRA et al., 2016). A princípio, o que se sabe sobre a adsorção deste elemento e a MOS é que na faixa de pH dos solos entre 5 e 7,5 a MOS reduz a adsorção de As (SHARMA; OFNER e KAPPLER, 2010; VERBEECK et al., 2017). Em solos com condições anaeróbias o incremento de MOS também reduz a adsorção de As, pois este compartimento do solo serve como doador de elétrons utilizados na respiração microbiana o que diminui sítios de carga positiva em superfície (VERBEECK; THIRY; SMOLDERS, 2020)

Estima-se que o  $Pb^{2+}$  apresenta íntima afinidade com a maioria dos grupos funcionais da matéria orgânica, dentre eles, os grupos carboxílicos e fenólicos, sendo o primeiro responsável pela adsorção de cátions em faixa de pH de 4 a 7 e o segundo, em valores de pH mais elevados (STATHI e DELIGIANNAKIS, 2010). Assim sendo, o processo de adsorção dependerá basicamente do pH do meio, fazendo assim com que os valores das constantes de dissociação dos diferentes compostos orgânicos favoreçam ou não a adsorção, com exceção de compostos como os alcenos e alcanos por exemplo, que apresentam baixa reatividade (SOLOMONS; FRIHLE; SNYDER, 2018).

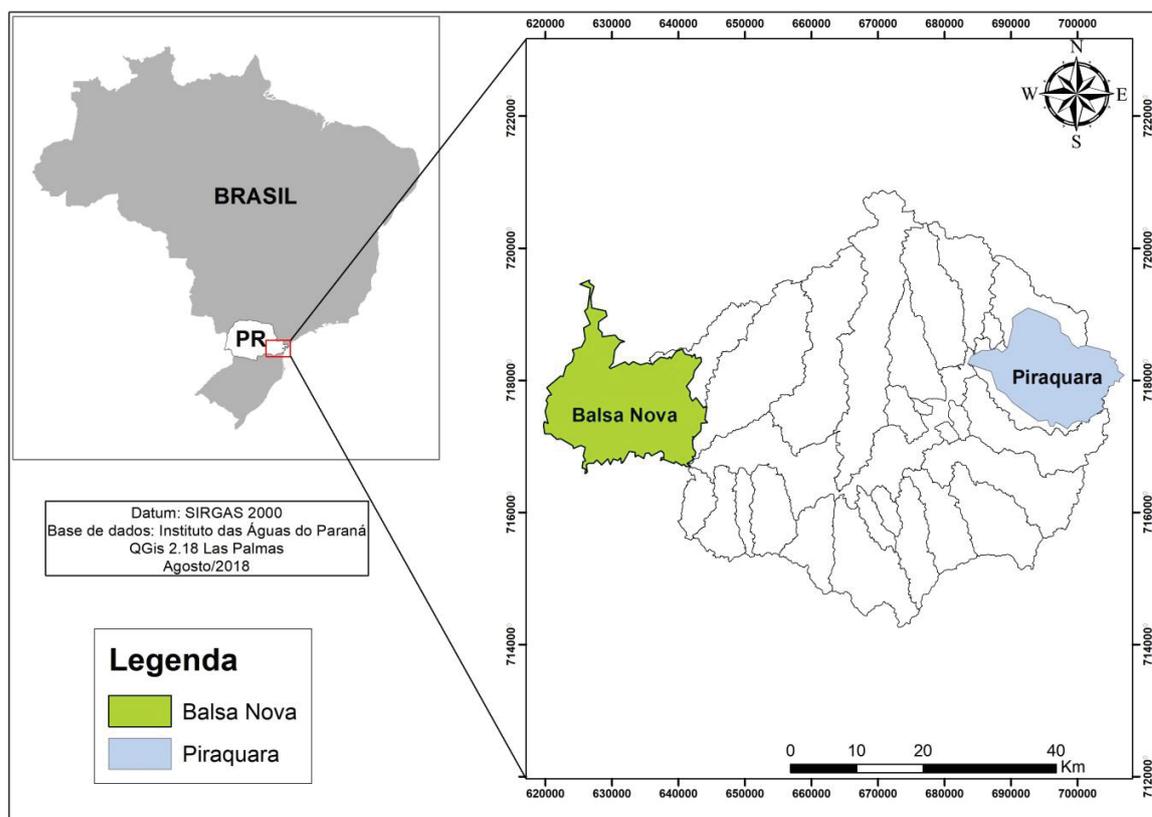
São raros os estudos envolvendo a influência da qualidade MOS no processo de retenção de metais no solo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi identificar quais grupos da matéria orgânica dos Organossolos influenciam o mecanismo de adsorção chumbo e arsênio em meio ácido e básico.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

A coleta das amostras de solos foi realizada nos municípios de Piraquara e Balsa Nova, pertencentes à região metropolitana de Curitiba-PR, Brasil. Amostras dos 5 cm superiores de solo orgânico foram coletadas de cinco locais, sendo três locais em Piraquara (1, 2 e 3) e dois locais em Balsa Nova (4 e 5) (FIGURA 1). Para cada ponto amostral, quatro amostras de solo (A, B, C e D) foram obtidas a uma distância de 3 metros entre elas. De acordo com o local, as amostras foram denominadas de 1A, 1B, 1C, 1D,..., 5A, 5B, 5C e 5D. As amostras de solo foram secas em estufas com circulação de ar forçada a 40° C durante 24 horas, homogeneizadas e passadas em peneira de malha de 2 mm. A TABELA 1 apresenta de forma resumida os pontos de coleta das amostras.

FIGURA 1 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.



FONTE: O autor (2020).

Para análise elementar, 0,2 g de material foi digerido em solução concentrada de HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (WATTERS, 2007) e a concentração de As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P Pb, Sb e V nos extratos foi determinada por espectrometria de plasma indutivamente acoplada (ICP-AES) (USEPA, 1998). Os teores totais de C e N foram determinados por combustão seca (CNH Vario Elementar) utilizando-se 15 mg de amostra de solo. A composição elementar das amostras para realização do experimento encontram em trabalho anteriormente publicado por Melo et al., (2018) (ver anexo).

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS

Coordenadas			
Pontos	Geográficas (GMS)	Cidade	Vegetação dominante
1	25°27'45,08''S 49°7'9,47''W	Piraquara/PR	<i>Typha domingensis</i> , <i>Baccharis trimera</i> , <i>Pheledium decumanum</i> , <i>Cyperaceae</i>
2	25°26'24,61''S 49°6'52,32''W	Piraquara/PR	<i>Pheledium decumanum</i> , <i>Cyperaceae</i> , <i>Hypolytrum pungens</i>
3	25°34'17,94''S 49°37'58,33''W	Balsa Nova/PR	<i>Cyperaceae</i> , <i>Typha domingensis</i> , <i>Bromeliaceae</i> .
4	25°36'8,81''S 49°40'11,22''W	Balsa Nova/PR	<i>Cyperaceae</i> , <i>Pheledium decumanum</i>
5	25°35'2,32''S 49°38'34,17''W	Balsa Nova/PR	<i>Brachiara</i> , <i>Cyperaceae</i>

FONTE: Adaptado de Mazzetto et al., (2019)

## 2.2 CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO DAS AMOSTRAS

As amostras de terra fina foram submetidas a extração com ácido fluorídrico (HF) a 10% (Schmidt, Knicker e Hatcher, 1997) para remoção dos minerais da fração argila e concentração dos compostos orgânicos. Para tanto, foram utilizados cerca de 5 g de cada solo para tratamento com 35 mL de HF 10% em tubos de falcon com capacidade para 100 mL, agitando-se a suspensão por 2 horas. Após, o sobrenadante foi separado por centrifugação a aproximadamente 3000 rpm por 10 minutos e descartado. Este procedimento foi repetido por 8 vezes consecutivas. O

resíduo (matéria orgânica do solo) foi lavado com água deionizada por 4 vezes para eliminação do HF e liofilizadas.

A presença de minerais no resíduo após tratamento foi verificada por difratometria de raios x (DRX). Para tal, foi utilizado equipamento de DRX dotado de Detector Xcelerator Scientific e com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  numa amplitude de 3 a  $40^\circ 2\theta$ , operando a 40mA e 40kV. As configurações do amostrador foram: Brekt e o software de leitura e tratamento de dados foi o XRD Data Collection Software e High Score Plus (PAN Analytical). O intervalo entre as leituras de  $8 \cdot 10^{-3}$  segundos, com um tempo de leitura de 5,08 segundos a cada parada, totalizando aproximadamente 3,5 minutos de leitura. A identificação dos minerais se deu por meio da identificação de cada pico formado do difratograma. Para isso utilizou-se os dados apresentados por Chen (1977), que determina o ângulo correspondente de cada mineral. Após a identificação inicial, os gráficos obtidos foram tratados no software High Score Plus, sendo que foram feitos tratamentos para melhorar a análise do equipamento (ver apêndice).

### 2.3 IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Para identificação dos compostos orgânicos da MOS no solo nas amostras naturais, utilizou-se a pirólise em combinação com cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Py-GC/MS). Para tanto, foi utilizado um pirolisador Pi-3030S de micro-forno de disparo único acoplado a um GCMS-QP2010 (Frontier Laboratories LTD.). O tempo de pirólise foi ajustado em 6 s, temperatura de pirólise a  $600 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . A injeção T do GC (split 1:20) e a interface GC-MS ajustadas a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ . O forno GC foi aquecido de 50 a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  (mantido 10 min) a  $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . O instrumento CG foi equipado com uma coluna UltraAlloy-5 (Frontier Laboratories LTD.), comprimento 30 m, espessura 0,25, diâmetro 0,25 mm com He como gás transportador.

Os compostos foram identificados usando a biblioteca NIST '05 e a literatura de Py-GC/MS (POUWELS; EIJKEL; BOON, 1989; BUURMAN et al., 2009). Após, foram eliminados os picos de sílica, compostos menores não identificados e compostos que porventura ocorreram em apenas uma amostra.

Os produtos de pirólise foram agrupados de acordo com a provável origem e semelhança química em vários grupos fonte: (i) hidrocarbonetos alifáticos, que

incluem n-alcanos, n-alcenos e metil cetonas, (ii) aromáticos e alquilbenzenos, (iii) hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e benzofuranos, (iv) metilésteres, (v) ligninas, (vi) compostos N, (vii) fenóis e catecóis, e (viii) polissacarídeos.

A quantificação das contribuições relativas dos produtos de pirólise foi baseada na área do pico de dois íons característicos usando o software Masslab. Todas as quantificações foram verificadas manualmente. A área de pico combinada de todos os produtos de pirólise quantificados (área de pico total, TPA) foi estabelecida como 100% e as proporções relativas dos produtos de pirólise foram expressas como percentagem do TPA. A quantificação resultante permitiu a comparação da abundância dos produtos de pirólise no conjunto de dados.

#### 2.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO E CHUMBO EM MEIO ÁCIDO E NEUTRO

Cerca de 0,3 g de amostra concentrada, em triplicata foram pesadas em tubos de polietileno com capacidade para 100 mL. Para contaminação com Pb, as amostras foram dispersas em 30 mL de solução de Pb com a concentração de 24 000 ppm de forma isolada, permanecendo por dois ciclos de 24 horas, alternando-se 4h de repouso e 20h sob agitação, perfazendo um total de 48 horas. No momento da suspensão o conteúdo de cada tudo de centrífuga foi acertado o pH em 3,5 e 7,0 para cada replicata. Após este período, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante descartado. Para o As, o procedimento foi repetido, entretanto foi utilizada uma solução de arseniato numa concentração também de 24 000 ppm, entretanto os valores de pH utilizados foram 3,5 e 8,0..

Em seguida, todo o material saturado com chumbo ou arsênio foi transferido para membranas de diálise e colocado em bandeja com água (FIGURA 2). Este procedimento foi realizado com o objetivo de retirar todo o chumbo e arsênio que não ficou retido nem na CTC do material (adsorção de esfera externa) e nem adsorvido especificamente (adsorção de esfera interna). Para tanto, a água das bandejas foi trocada diariamente até que a concentração dos respectivos metais na água se encontrasse abaixo do limite de detecção.

FIGURA 2 - MATERIAL SATURADO COM Pb E As EM MEMBRANAS DE DIÁLISE



FONTE: O autor (2020).

Para extração do Pb trocável (adsorção de esfera externa), cerca de 0,3 g de material orgânico concentrado e saturado foram pesados em balança de precisão e, em triplicatas, e agitados com 10 mL  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por 30 minutos. O sobrenadante foi separado por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos, filtrado e os teores de Pb determinados pela leitura do sobrenadante em ICP-OES.

Já para o As trocável, utilizou-se o método da resina trocadora de íons adaptado (ALMEIDA; PENN e ROSOLEM, 2018). Para tanto, as resinas em membrana foram cortadas com tamanho de 3 x 2,5 cm, colocadas para agitar com 40 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por 2h (100-120 rpm) e depois colocadas para agitar com 50 mL de água ultrapura por mais 2 horas (100-120 rpm). A recuperação das resinas foi feita utilizando agitação com 40 mL de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  por 2h (100-120 rpm) e posterior agitação das mesmas com 40 mL de água ultrapura por 1h (100-120 rpm). Após saturação com  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e recuperação com HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  as resinas encontram-se preparadas para o procedimento de extração. Para tal, 0,3 g de material saturado com As foram colocados em tubos do tipo Falcon com capacidade de 50 mL, adicionados 30 mL de água ultrapura e os cortes de resina em membrana foram agitados em agitador horizontal por 16h. Posteriormente, as resinas foram lavadas com jatos de água ultrapura e colocadas em frascos com 50 mL de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  onde permaneceram por 90 minutos antes de serem agitadas horizontalmente (100-120 rpm) por 30 minutos. Por fim, a solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  dos frascos devidamente identificados e filtrados, realizou-se a leitura em ICP-OES.

Vale ressaltar que o procedimento de recuperação da resina com 40 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> deve ser realizado ao final de cada extração.

A determinação tanto do Pb como do As adsorvido especificamente foi realizada utilizando-se o resíduo da extração trocável seguindo-se a metodologia EPA 3051 (USEPA, 1998). Para tanto, 0,2 g de amostra foram transferidas para tubos de Teflon onde foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de HCl também concentrado. Os tubos foram selados e mantidos em forno de micro-ondas (Mars Xpress 6, CEM) por 8 minutos e 40 segundos para aumentar a temperatura para 175 °C, sendo esta temperatura mantida por um período adicional de 4 minutos e 30 segundos, correspondentes ao tempo de digestão (USEPA, 1998). Assim como os outros extratos, este foi filtrado e os teores de Pb e As foram lidos em ICP-OES.

Assim, os resultados da leitura dos extratos cujo valor é dado em mg L<sup>-1</sup> foram convertidos em mg kg<sup>-1</sup> de amostra levando-se em consideração os fatores de diluição como os de extração. Os resultados foram normalizados aos teores de carbono orgânico de cada amostra sendo os resultados expressos em g ou mg kg<sup>-1</sup> de carbono.

## 2.5 TRATAMENTO DOS DADOS

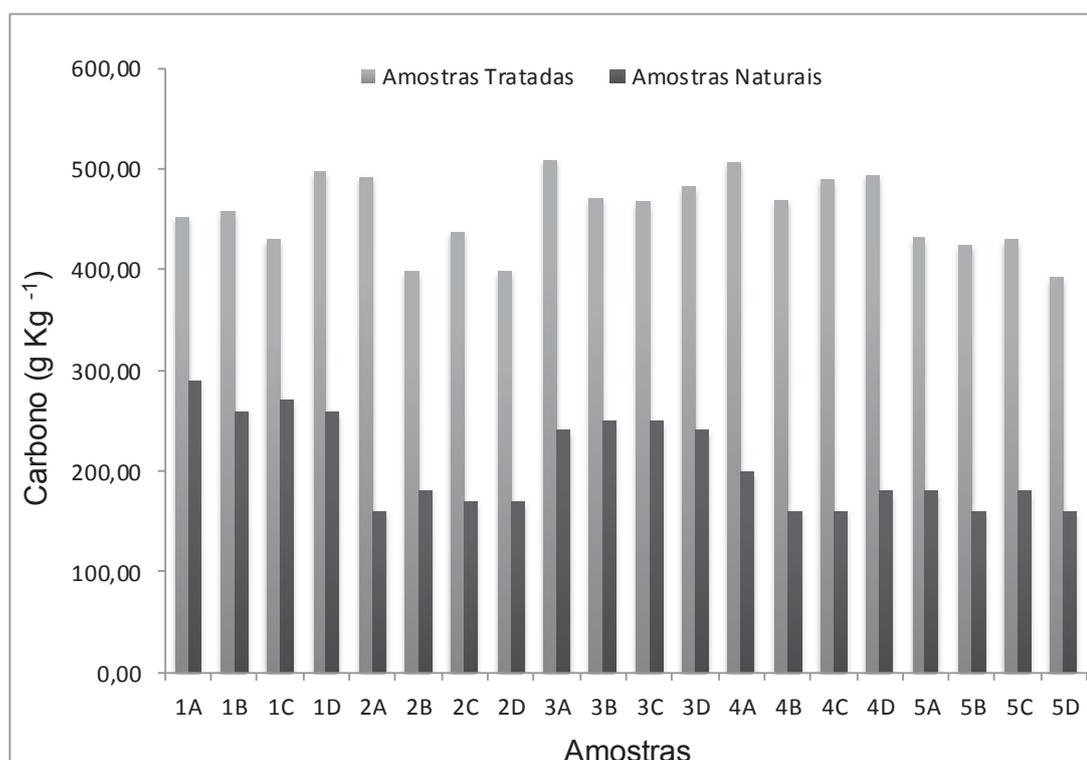
A área dos picos de cada composto orgânico obtida na pirólise (análise semi-quantitativa) foi organizada em grupos maiores de acordo com a similaridade dos compostos e correlacionada com os dados de adsorção de Pb<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. A correlação foi feita por meio da análise de componentes principais (PCA) utilizando-se o programa PAST versão 2.17c.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARBONO E NITROGÊNIO TOTAL

Os teores de C (FIGURA 3) nas amostras naturais ( $160 - 290 \text{ g kg}^{-1}$ ) estão em concordância com os encontrados por Hanke e Dick (2017) trabalhando também com Organossolos da região, assim como os  $208 \text{ g kg}^{-1}$  encontrados por Silva Neto et al. (2019) na caracterização de Organossolos de áreas de montanha do Espírito Santo. É importante destacar a baixa variabilidade espacial dos resultados, evidenciada por teores de C muito próximos nas amostras de uma mesma área.

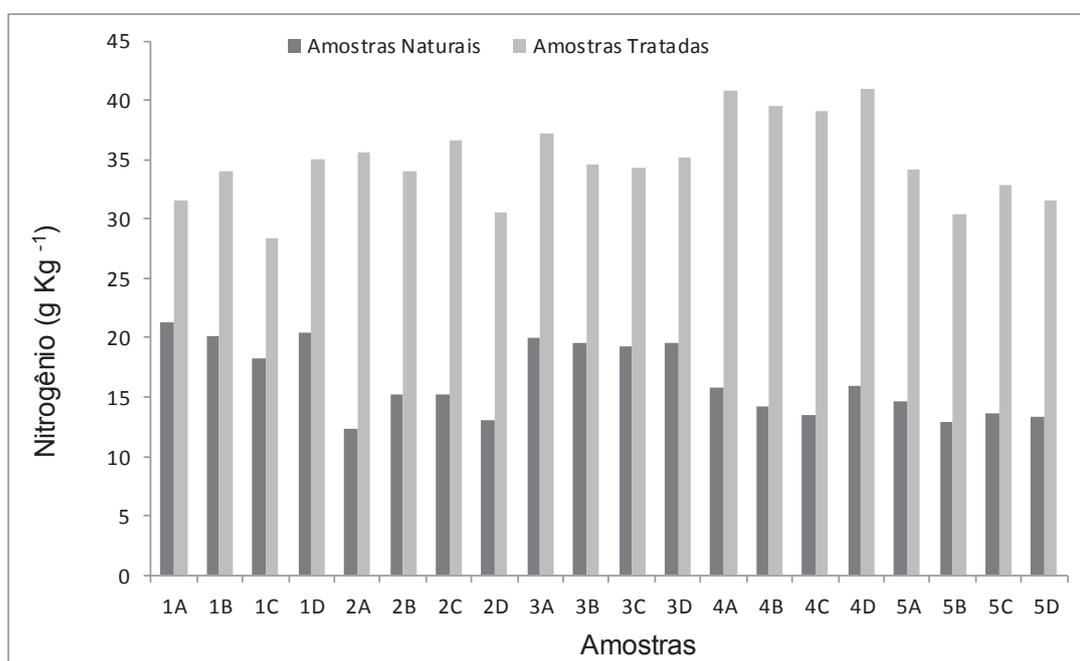
FIGURA 3 – TEOR DE CARBONO EM AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%).



FONTE: O autor (2020)

Nota-se que o tratamento com HF (10%) chega a duplicar o conteúdo tanto de C como de N (FIGURA 4), sendo que, quanto menor o valor de carbono na amostra natural, maior o efeito do tratamento. Tal efeito é evidenciado pelas amostras 2A e 4C, as quais apresentaram um enriquecimento de C na ordem de 3 vezes após tratamento com HF (10%).

FIGURA 4 – TEOR DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%)



FONTE: O autor (2020)

Neste sentido, Sanderman et al. (2017) afirmam que o ácido fluorídrico possui a capacidade de romper as ligações que formam minerais (ex: Al-O; Fe-O e Si-O), deixando assim as ligações entre moléculas orgânicas intactas, fazendo assim com que o tratamento com o mesmo solubilize os minerais paramagnéticos na sua grande maioria mantendo assim essencialmente os materiais orgânicos.

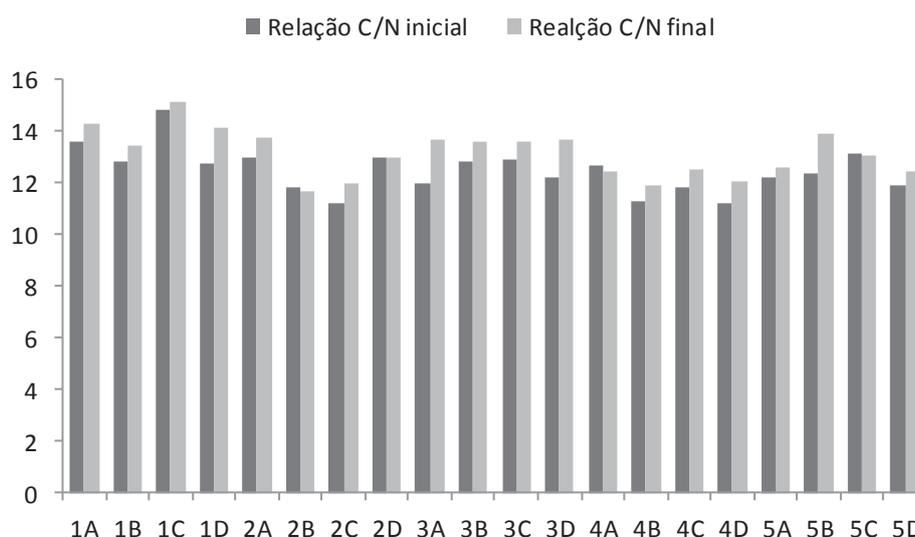
Yeasmin et al. (2017) estudando a qualidade da MOS antes e após tratamento com HF (10%) e NaOCl, afirma que o tratamento com HF mostrou-se eficiente na remoção de filossilicatos e óxidos de Fe e Al, entretanto, não tão eficiente na quebra de ligações de Si-O em amostras de solo com elevado teor de quartzo, sugerindo assim que solos arenosos são mais resistentes ao tratamento com HF (10%) do que solos com predominância de minerais da fração argila. Pelos difratogramas (Apêndice 1) observa-se que após tratamento com HF (10%) algumas amostras ainda apresentam ainda que com baixa frequência e cristalinidade, minerais como o quartzo e a caulinita, mostrando assim que o tratamento das mesmas não foi tão eficiente na remoção desses minerais, corroborando assim com os argumentos acima visto que as amostras nas quais foram identificados minerais

como o quartzo por exemplo são justamente as que apresentam teores menores de C antes do tratamento.

Assim como o C, o N apresentou o mesmo comportamento após tratamento das amostras com HF (10%), sendo o efeito do tratamento maior nas amostras com valores naturais mais baixos. Por outro lado, os valores de N obtidos no presente estudo (12,3 – 21,3 g kg<sup>-1</sup>), são superiores aos encontrados por Hanke e Dick (2017) que para a mesma profundidade obtiveram valores de N em torno de 9,1 g kg<sup>-1</sup> e igualmente superiores aos 18,5 1 g kg<sup>-1</sup> obtidos por Rumpel et al. (2006) após tratamento com HF 10%.

As mudanças nos teores de tanto de C como de N após tratamento com HF proporcionaram ainda que pequena uma aumento nas relações C/N (FIGURA 5).

FIGURA 5 – RELAÇÃO C/N ANTES E APÓS TRATAMENTO COM HF (10%).



FONTE: O autor (2020)

Esse aumento quase que generalizado da relação C/N após o tratamento das amostras com HF (10%) pode ser associado à uma maior degradação de compostos polares pelo HF (ZHAO et al., 2020).

### 3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS

Por fazer parte de um trabalho anterior, os diferentes compostos orgânicos identificados encontram-se disponíveis com maiores detalhes em trabalho publicado

por Mazzetto et al. (2018) e a área dos picos de cada composto orgânico obtida na pirólise (análise semi-quantitativa em percentagem) organizada em grupos maiores de acordo com a similaridade dos compostos encontra-se resumidas na (TABELA 2).

Embora não muito discrepantes, nota-se que as amostras coletadas no município de Balsa Nova apresentam valores percentuais relativamente superiores para os alcanos e alcenos, estando estes valores entre 2,52% e 5,91% para o município de Piraquara, e entre 7,04% e 12,82% para Balsa Nova. Além disso, Buurman e Roscoe (2011) sugerem que assim como os alcenos e alcanos, as metilcetonas apresentam um aumento considerável em solos com baixa fertilidade e elevada acidez.

Os alquilbenzenos apresentaram uma proporção relativamente baixa nas amostras estudadas (0,76% a 2,06%), sendo sua existência atribuída a queima incompleta das macromoléculas que geralmente originam os compostos aromáticos (KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS e NIEROP; 2009)

Já para os compostos essencialmente aromáticos, os valores percentuais variam de 10,69% a 45,84%, encontrando-se estes valores curiosamente no mesmo ponto amostral (1A e 1D), respectivamente. De acordo com Bai e Zhou (2020), a variabilidade espacial do teor de C é afetada principalmente por fatores estruturais como a classe de solo, o sistema de uso e manejo, a posição na encosta, dentre outros. Entretanto, os resultados obtidos sugerem uma certa variabilidade espacial no que diz respeito à qualidade da MOS, haja vista a discrepância observada entre as amostras do mesmo ponto amostral. Estruturas aromáticas podem ter sua origem no processo de pirólise de moléculas como ligninas, carboidratos e até mesmo proteínas (SCHELLEKENS et al., 2017; MAZZETTO et al 2019).

Para os compostos poliaromáticos, foi observado teores que variam de 1,87% a 9,06%. Estes valores vão de acordo com os encontrados por Schellekens et al. (2017) em solos da Amazônia e superiores aos encontrados por Marques et al. (2015) em classes de solos com elevado teor de matéria orgânica.

Assim como os compostos poliaromáticos, os valores médios percentuais para os compostos nitrogenados são superiores aos encontrados pelo autor acima citado, tendo estes variados de 17,02% a 26,2%. Derenne e Quenea (2015) sugerem que uma contribuição considerável de compostos nitrogenados identificados pela pirólise, pode ser associada a uma alta contribuição da biomassa microbiana.

Para os compostos fenólicos, os valores obtidos no trabalho anterior encontram-se acima dos obtidos no presente estudo (8,1% - 17,95%), que por sua vez são superiores aos obtidos por Marques et al. (2015). De acordo com Buurman e Roscoe (2011), os compostos fenólicos são precursores de diferentes biomoléculas, sendo a mais provável a lignina. Assim sendo, estes compostos indicam através de sua abundância relativa o grau de alteração ou decomposição da lignina presente na MOS (ZEGOUAGH et al., 2004).

No que diz respeito aos ligninofenóis, obteve-se valores que variam de 1,73% a 13,3%, estando estes valores em concordância com os encontrados por Schellekens et al., (2017). Os carboidratos por sua vez, apresentaram valores variando de 3,3% a 34,66%, que são considerados valores relativamente altos, uma vez que, estes constituem estruturas lábeis quanto à composição química da MOS, e como tal, são preferencialmente consumidos e degradados pelos microrganismos (DERRIEN et al., 2006).

TABELA 2 – PERCENTUAL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NA PIRÓLISE AGRUPADOS DE ACORDO COM SUA SEMELHANÇA QUÍMICA.

Amostras	Compostos orgânicos (%)												
	Alcanos	Alcenos	Arom.	Alquilb.	Benzuf.	Metilc.	Lignin.	Ester	C. Nitrog.	Poliar.	Fenól.	Carb.	Esterol
1A	3,79	3,57	10,69	0,76	0,43	0,55	13,30	0,66	19,02	1,87	11,62	32,98	0,08
1B	5,32	4,47	13,21	0,83	0,48	0,64	10,75	0,50	20,43	2,49	11,39	28,95	0,03
1C	5,27	4,85	12,82	0,94	0,48	0,90	11,88	0,73	17,99	2,31	8,90	32,26	0,05
1D	4,46	2,52	45,84	2,06	1,05	0,40	2,35	0,00	21,44	7,07	8,10	4,63	0,00
2A	5,19	5,21	19,06	1,54	0,70	0,38	5,47	0,25	24,75	4,07	12,89	20,11	0,10
2B	5,62	5,12	24,72	1,72	0,94	0,49	3,97	0,11	25,78	5,24	17,95	7,75	0,16
2C	4,52	4,77	15,23	1,11	0,58	0,43	6,54	0,54	26,20	3,16	13,34	23,07	0,14
2D	5,91	5,60	14,95	1,05	0,68	0,59	8,98	0,64	22,11	3,80	15,00	19,76	0,20
3A	7,86	7,04	15,39	1,23	0,51	1,09	5,26	1,10	17,02	3,15	8,46	31,32	0,05
3B	12,38	9,47	17,42	1,45	0,68	1,73	3,12	1,04	17,35	4,55	10,65	19,53	0,07
3C	7,57	6,78	14,64	1,40	0,49	1,17	6,16	0,91	18,30	3,14	8,51	30,46	0,04
3D	8,48	7,59	13,89	1,21	0,56	1,28	6,63	1,72	19,42	2,88	8,60	27,08	0,07
4A	9,10	7,80	17,14	1,39	0,72	1,44	3,67	0,50	22,80	4,18	11,36	19,50	0,07
4B	10,39	8,35	29,63	2,03	1,31	1,72	1,73	0,10	17,98	9,06	13,87	3,33	0,02
4C	10,86	8,83	17,65	1,58	0,62	1,61	2,30	0,48	21,37	4,66	11,14	18,56	0,02
4D	8,65	7,54	16,11	1,32	0,61	1,39	4,52	0,60	24,32	3,67	11,17	19,74	0,07
5A	11,00	9,15	19,39	1,56	0,60	1,16	3,96	0,97	20,83	4,67	9,93	16,33	0,04
5B	7,73	7,11	13,49	1,21	0,49	1,15	3,56	1,09	17,32	3,55	8,35	34,66	0,05
5C	8,68	8,41	15,48	1,42	0,51	1,00	3,19	1,00	19,01	3,71	6,50	30,88	0,02
5D	8,95	7,61	14,56	1,24	0,44	0,96	2,93	0,93	19,86	3,56	8,49	30,23	0,02

LEGENDA: Arom. - aromáticos; Alquilb – alquilbenzenos; Benzuf. – Benzofuranos; Metilc. – metilcetonas; Lignin. – ligninofenóis; C.Nitrog. – compostos nitrogenados; Poliar. – poliaromáticos; Fenól. – fenólicos; Carb. – carboidratos.

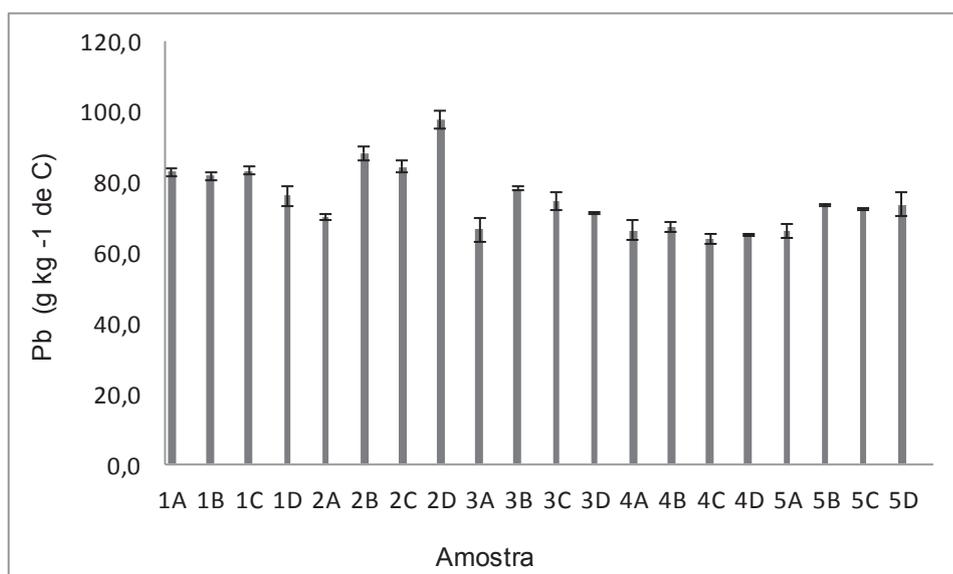
FONTE: O autor (2020)

### 3.3 ADSORÇÃO DE CHUMBO

Em pH 3,5 os valores de Pb adsorvido variaram de 64,0 a 97,82 g kg<sup>-1</sup> de C, o que corresponde a 27,85 e 37,53 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, respectivamente (FIGURA 6), onde encontram-se representados também os valores de desvio padrão acima de cada barra no gráfico.

Os valores adsorvidos representam menos da metade da CTC estimada para Organossolos, que varia entre 100 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> (Everett, 1983) e 145 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> (Vegas-Vilarrúbia et al.,2010), o que sugere que parte das cargas negativas das amostras trabalhadas estão ocupadas por outros cátions.

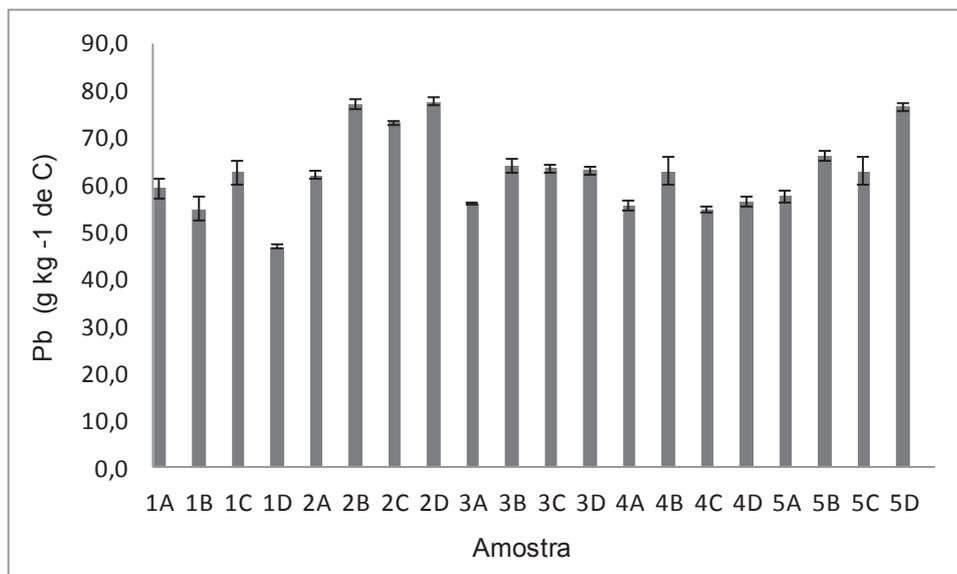
FIGURA 6 – TEORES DE Pb TROCÁVEL ADSORVIDOS NORMALIZADOS AO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5.



FONTE: O autor (2020)

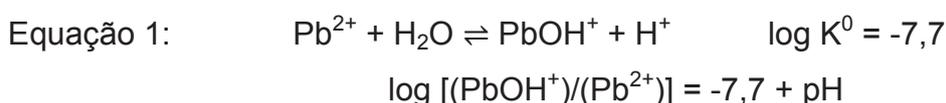
Os valores para o ensaio de adsorção em pH 7,0 variaram de 62,5 g kg<sup>-1</sup> de C a 77,49 g kg<sup>-1</sup> de C obtidos nos pontos amostrais 1D e 2D, respectivamente (FIGURA 7). Nota-se que estes valores são inferiores aos obtidos em pH ácido, fato não esperado, visto que, com o aumento do pH ocorre por consequência a diminuição da atividade de H<sup>+</sup>, aumentando assim a quantidade de sítios com cargas negativas, ou CTC que é a principal variável pela adsorção de esfera externa de cátions (ADUSEI-GYAM et al., 2019; KHAN e KAR 2018; MA; XU e JIANG, 2010).

FIGURA 7 – TEORES DE Pb TROCÁVEL ADSORVIDOS NORMALIZADOS AO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 7,0.



FONTE: O autor (2020)

De acordo com Lindsay (1979), até pH 8,0 apenas o  $Pb^{2+}$  e  $PbOH^+$  existem de forma significativa na solução do solo, sendo o  $Pb^{2+}$  a forma predominante em pH mais ácido e  $PbOH^+$  em valores de pH mais elevado conforme demonstrado abaixo pelo desdobramento da primeira equação de hidrólise do Pb (Equação 1).



Onde, se pH = 3,5

$$\log [(PbOH^+) / (Pb^{2+})] = -4,2$$

$$PbOH^+ / Pb^{2+} = 10^{-4,2} = 0,000063$$

$$Pb^{2+} / PbOH^+ = 15.900$$

E se, pH = 7

$$\log [(PbOH^+) / (Pb^{2+})] = -0,7$$

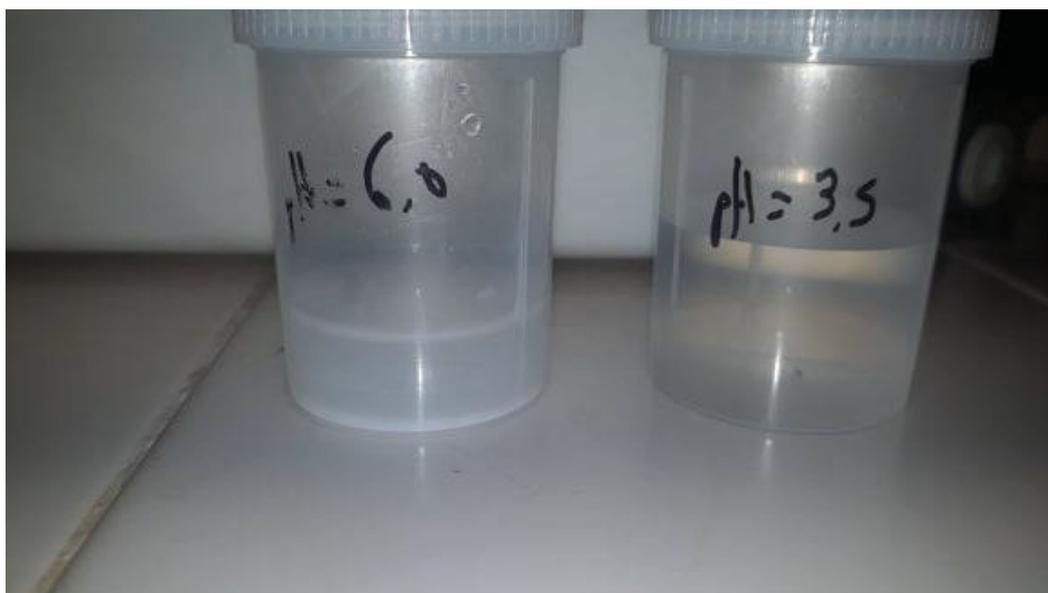
$$PbOH^+ / Pb^{2+} = 10^{-0,7} = 0,2$$

$$Pb^{2+} / PbOH^+ = 5$$

A incoerência nos valores de Pb adsorvidos na CTC em pH 7,0 encontrados no presente estudo, é atribuída à precipitação do Pb no referido pH, fato

comprovado em ensaio onde preparou-se a solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,45 \text{ mmol L}^{-1}$  e o pH foi acertado em 7,0 adicionando-se quantidades consideráveis de NaOH 0,5M devido ao forte tamponamento do material estudado, o que dificultou o aumento do pH para valores desejados. O aumento de pH fez com que o Pb tenha se precipitado ainda em pH 6,0 (FIGURA 8), obtendo-se assim  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

FIGURA 8 – PRECIPITAÇÃO DO Pb EM pH 6,0 EM RELAÇÃO AO pH 3,5.



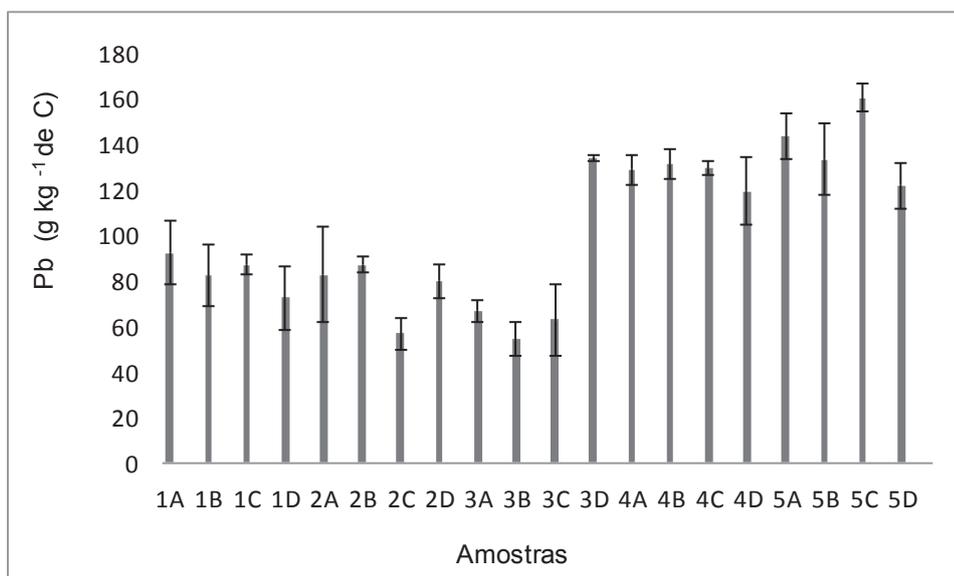
FONTE: O autor (2020)

Assim, a ocorrência de precipitação do Pb ainda em pH 6,0 explica a menor adsorção de Pb em pH 7,0, visto que, ao se precipitar a disponibilidade de Pb em forma de íons disponíveis em solução é drasticamente reduzida, e conseqüentemente, a adsorção desse cátion na CTC também é reduzida. O Pb é adsorvido em proporções menores em valores de pH mais baixos, visto que, a diminuição do pH aumenta a concentração de íons de  $\text{H}^+$  em solução gerando assim uma competição com os íons de  $\text{Pb}^{2+}$  (AHMED et al., 2019). Além da CTC, o teor de C também é indicado como sendo um dos principais fatores pela adsorção de cátions no solo, sendo a correlação entre estes geralmente positiva (MA; XU; JIANG, 2010). Entretanto, não foi observado correlação significativa entre o Pb trocável e a CTC das amostras tanto no meio ácido como no meio básico (dados não mostrados).

No que diz respeito ao Pb adsorvido especificamente, os teores tanto em pH 3,5 (FIGURA 9) como em pH 7,0 (FIGURA 10) não apresentam grande diferença,

variando de  $54,14 \text{ g kg}^{-1} \text{ C}$  a  $160,7 \text{ g kg}^{-1}$  em pH ácido, e de  $48,86 \text{ g kg}^{-1} \text{ C}$  a  $153,60 \text{ g kg}^{-1} \text{ C}$  no pH neutro.

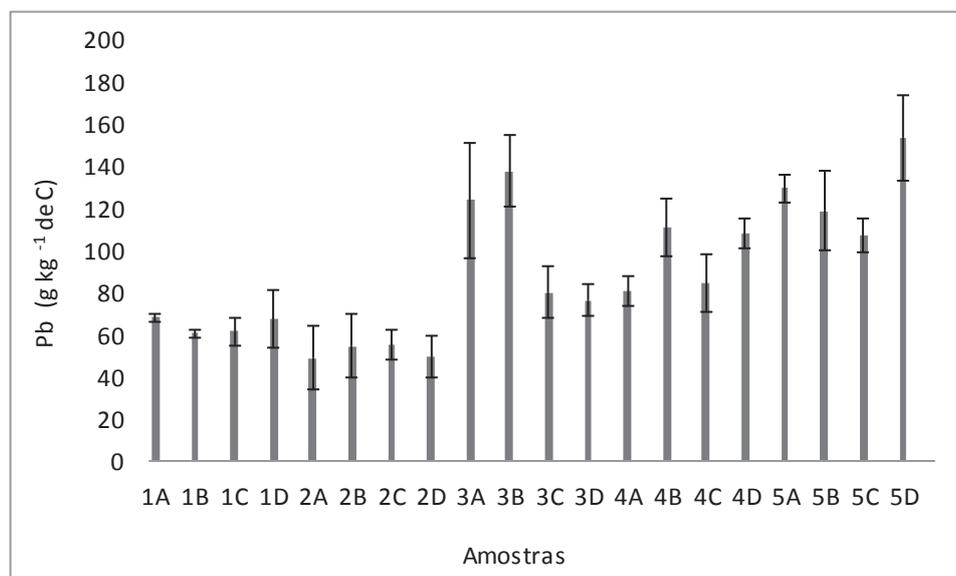
FIGURA 9 – TEORES DE Pb EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM PH 3,5.



FONTE: O autor (2020)

Assim, se por um lado a adsorção de Pb tenha ocorrido por meio de interações eletrostáticas entre o Pb e as cargas negativas das amostras estudadas, a adsorção de esfera interna ou específica pode ter ocorrido por meio do mecanismo de adsorção conhecido por troca de cátions. Neste cenário, o Pb em solução substituiria outros cátions como o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ligado a grupos carboxílicos por exemplo, se ligando diretamente na superfície deste ou outros grupos funcionais presentes nas amostras formando assim um complexo de esfera interna. Em se tratando do grupo carboxílico por exemplo, o Pb pode se ligar a um ou dois átomos de oxigênio, formando assim ligação monodentada e bidentada, respectivamente (ADUSEI-GYAM et al., 2019). Por isso, não foi observado diferenças de acordo com a alteração do pH do meio.

FIGURA 10 – TEORES DE Pb EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM PH 7,0.



FONTE: O autor (2020)

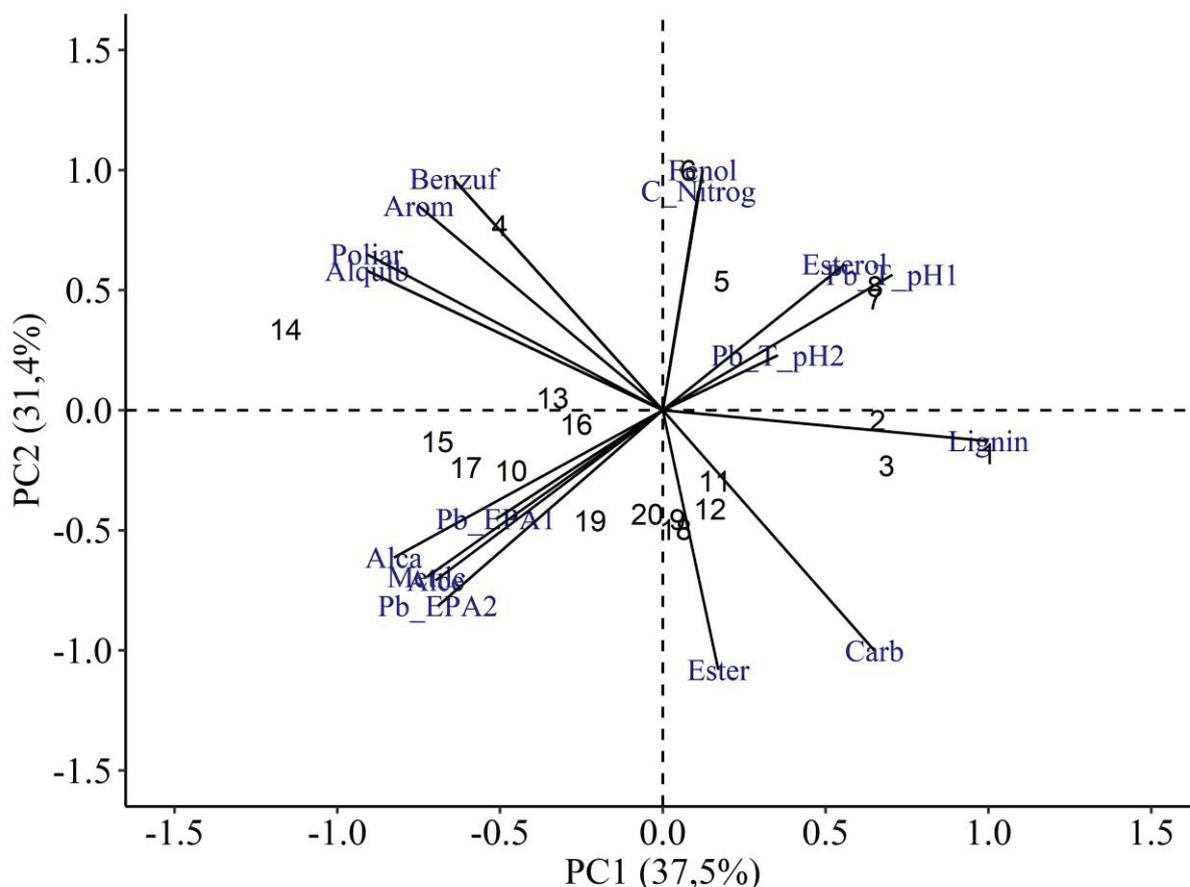
Na FIGURA 11, é apresentada a análise de componentes principais (Principal Components Analysis – PCA) as correlações entre os dados de adsorção de Pb nas amostras e nos dois pHs estudados, assim como o papel da qualidade da MOS na adsorção tanto de esfera externa como de esfera interna. As amostras encontram-se representadas de 1 a 20, sendo que, os pontos 1, 2, 3 e 4 correspondem às amostras 1A, 1B, 1C e 1D, respectivamente. Já o Pb trocável, encontra-se representado por Pb\_T\_pH1 para o Pb trocável adsorvido em pH 3,5 e Pb\_T\_pH2 para o Pb trocável adsorvido em pH 7,0. Igualmente, os teores de Pb extraídos pelo método EPA – 3051 encontram-se representados por Pb\_EPA e os Algarismos 1 e 2 são referentes ao pH 3,5 e 7,0, respectivamente.

Na FIGURA 11 é apresentada a análise de componentes principais (Principal Components Analysis – PCA) as correlações entre os dados de adsorção de Pb nas amostras e nos dois pHs estudados, assim como o papel da qualidade da MOS na adsorção tanto de esfera externa como de esfera interna, onde o componente principal 1 explica 37,5 % dos dados e o componente principal 2 explicando 31,4% dos dados somando os dois juntos 68,9% dos dados.

Assim, observa-se que os compostos orgânicos responsáveis positivamente pela adsorção de Pb (pH 3,5) de forma trocável são os esteróis ( $r = 0,6$ ,  $p = 0,006$ ) e os ligninofenóis, principalmente guaiacóis funcionalizados com funções metil e acetil (ambos com  $r = 0,5$  e  $p$ -valor de 0,05 e 0,03), tendo todos os outros compostos

correlação negativa ou ainda positiva mas não significativa. Pelo fato de ter se precipitado, o Pb (pH 7,0) não apresentou interações significativas com os compostos orgânicos na PCA, o que é evidenciado pelo tamanho relativamente reduzido do vetor, fato explicado pela precipitação do Pb anteriormente discutido.

FIGURA 11 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O Pb ADSORVIDO DE ESFERA EXTERNA E INTERNA EM pH 3,5 E 7,0.



FONTE: O autor (2020)

Por outro lado, o Pb adsorvido especificamente em pH 7,0 apresentou forte correlação com o alcenos ( $r = 0,8$ ,  $p < 0,01$ ), alcanos ( $r = 0,8$ ,  $p < 0,01$ ) e metilcetonas ( $r = 0,7$ ,  $p < 0,01$ ), que constituem basicamente os compostos alifáticos. Nota-se ainda que os teores de Pb adsorvidos de esfera externa e interna apresentam correlação negativa. Além disso, os teores trocáveis são na maioria das amostras menores que os valores adsorvidos especificamente. Tal fato sugere que a adsorção de esfera interna pelos alcenos e alcanos provavelmente acontece de forma preferencial no que diz respeito às espécies de Pb em solução. Assim, se

adsorção do Pb pelos alcenos, alcanos e metilcetonas ocorre preferencialmente pela espécie  $\text{PbOH}^+$  e se esta se encontrasse com parte de sua proporção adsorvida de esfera externa, explicaria a relação negativa entre o Pb adsorvido na CTC e o adsorvido especificamente, em decorrência da menor proporção desta espécie em função do pH.

Observa-se ainda que, tanto o Pb adsorvido de esfera externa como o adsorvido de esfera interna correlacionam de forma negativa ou ainda não apresentam correlação com os compostos com estruturas aromáticas. O mesmo comportamento foi descrito por Canabiss (2011) que estudando sobre as propriedades dos sítios de ligação da MOS na complexação de metais também não encontrou correlações significativas entre o Pb e o aumento do grau de aromaticidade da MOS, embora tenha observado o oposto para o alumínio (Al), concluindo assim que o  $\text{Pb}^{2+}$  raramente forma ligações fortes com compostos ou moléculas cujas estruturas são aromáticas.

De acordo com Ahmed et al. (2019) dentre as propriedades dos compostos orgânicos, o peso molecular se destaca como propriedade fundamental na complexação de metais pesados. Assim sendo, a (FIGURA 12) apresenta de forma isolada as correlações entre o Pb adsorvido de forma específica e os compostos alifáticos separados por número de cadeias apresentadas (cadeia curta e cadeia longa), como forma de verificar se o peso molecular como consequência no número de cadeias afeta a adsorção específica deste elemento.

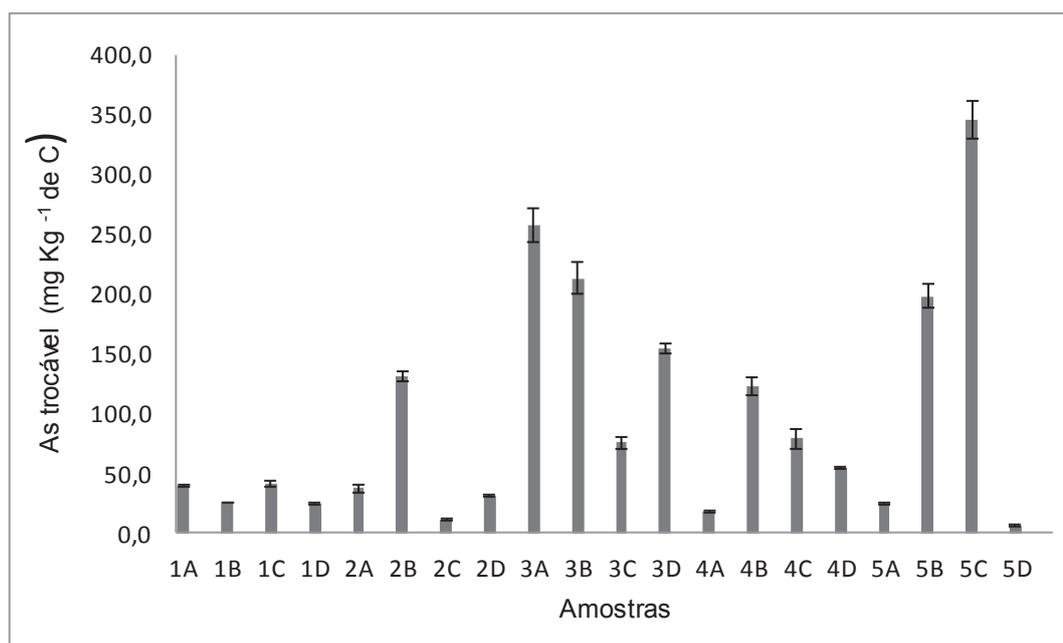


### 3.4 ADSORÇÃO DE ARSÊNIO

No que diz respeito a adsorção de As, encontram-se representados os valores de adsorção de esfera externa tanto para o pH ácido (3,5) (FIGURA 13), como para o pH alcalino (8,0) (FIGURA 14). Vale ressaltar ainda que, assim como para o Pb os valores de adsorção do As foram corrigidos para  $\text{mg kg}^{-1}$  de C tendo os valores de adsorção no ensaio a pH 3,5 variados de  $6,8 \text{ mg kg}^{-1}$  de C a  $345,71 \text{ mg kg}^{-1}$  de C sendo estes dois valores pertencentes ao mesmo ponto amostral, 5D e 5C respectivamente.

Por se tratar de um ânion, a adsorção de esfera externa é realizada na capacidade de troca de ânions (CTA), observando-se assim valores de adsorção em pH 8,0 são menores do que quando comparados com o pH 3,5.

FIGURA 13 – TEORES DE As TROCÁVEL ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5.



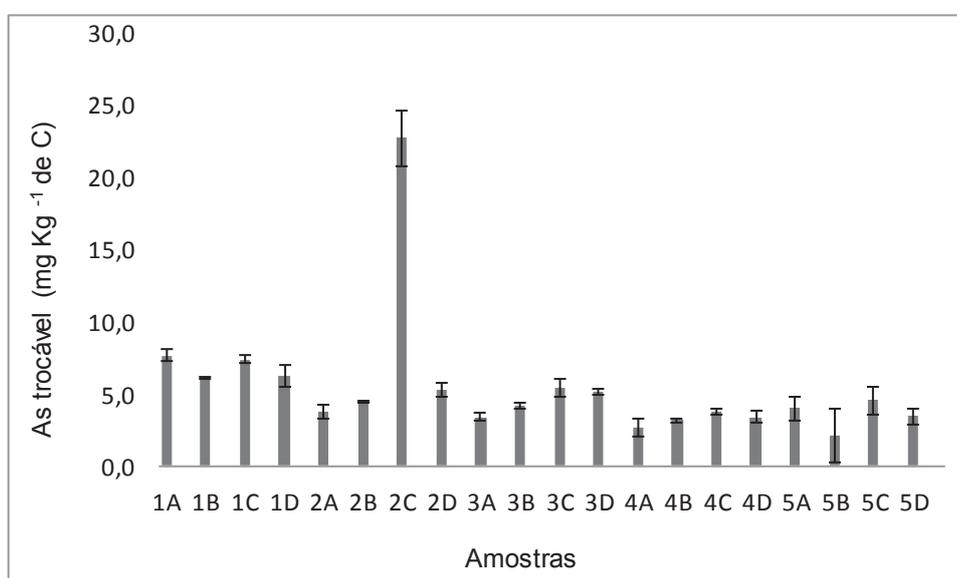
FONTE: O autor (2020)

A adsorção de esfera externa acontece devido às forças eletrostáticas geradas pela diferença de cargas. Neste sentido, conforme demonstrado anteriormente, o aumento do pH diminui a CTA, ocasionando assim a diminuição da adsorção não específica de ânions. Se por um lado o aumento do pH aumenta a quantidade de sítios com cargas negativas que favorece a adsorção de esfera externa de cátions (Adusei-Gyam et al., 2019;

Khan e Kar, 2018), sendo este mesmo aumento desfavorável à CTA e como consequência proporcionar uma diminuição nos processos de adsorção de ânions.

Devido a riqueza de cargas negativas na MOS em faixa normal de pH nos solos tropicais, interações entre a MOS e o As são extremamente restritas, tendo em conta a semelhança de sinais (carga). Assim, de acordo com os difratogramas de raios X realizados, pode-se observar que o tratamento com HF (10%) não removeu com eficiência a caulinita, sendo que nesse pH (3,5) a presença da mesma pode ter desfavorecido a adsorção de As na amostra 5D.

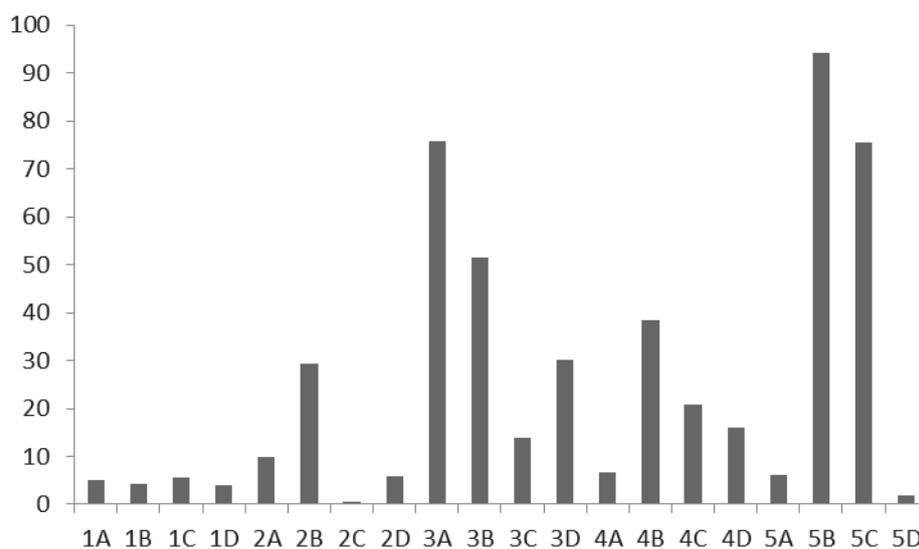
FIGURA 14 – TEORES DE As TROCÁVEL ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 8,0.



FONTE: O autor (2020)

Na FIGURA 15 encontra-se representada de forma gráfica a relação entre os teores de As no pH 3,5 e 8,0. Nota-se que a diferença dos teores adsorvidos em pH 3,5 chega a ser superior a 90 vezes para a amostra 5B, podendo essa diferença estar diretamente ligada à quantidade de grupos ou compostos orgânicos cujo o pKa seja maior do que 3,5 como os ligninofenóis (Tabela 2).

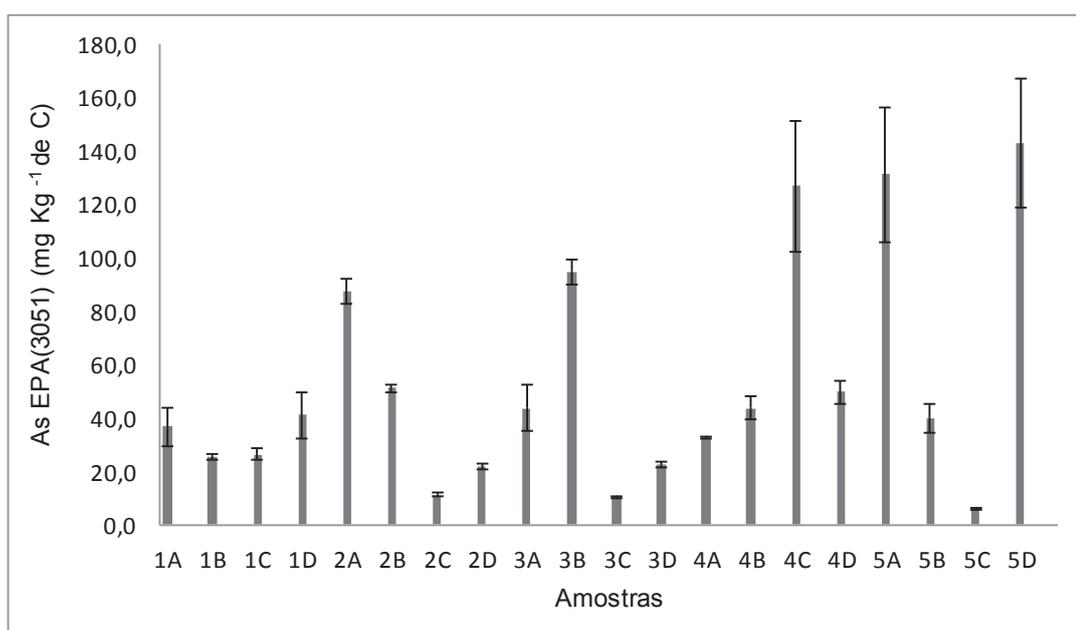
FIGURA 15 – RELAÇÃO ENTRE O As TROCÁVEL ADSORVIDO EM pH 3,5 E 8,0.



FONTE: O autor (2020)

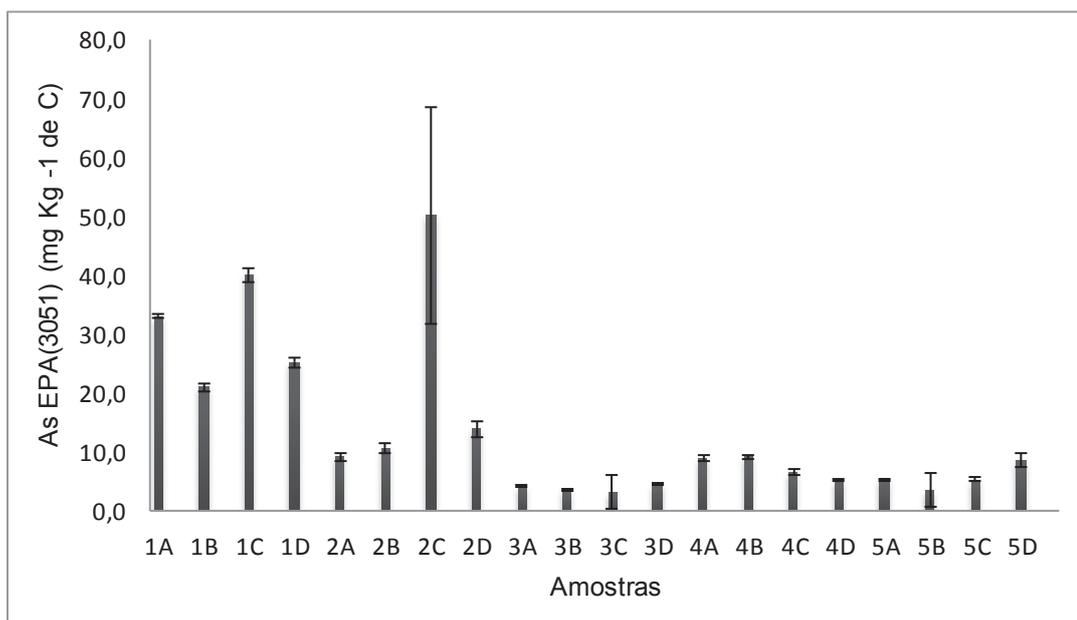
Também para o As adsorvido especificamente, observa-se que o aumento do pH desfavoreceu este mecanismo de adsorção (FIGURA 16 e FIGURA 17). O aumento do pH embora não afete de forma direta a adsorção de esfera interna, ocasiona maior exposição de sítios de adsorção com cargas negativas, o que ocasiona repulsão dos íons de As em solução e a superfície do material orgânico.

FIGURA 16 – TEORES DE As EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 3,5.



FONTE: O autor (2020)

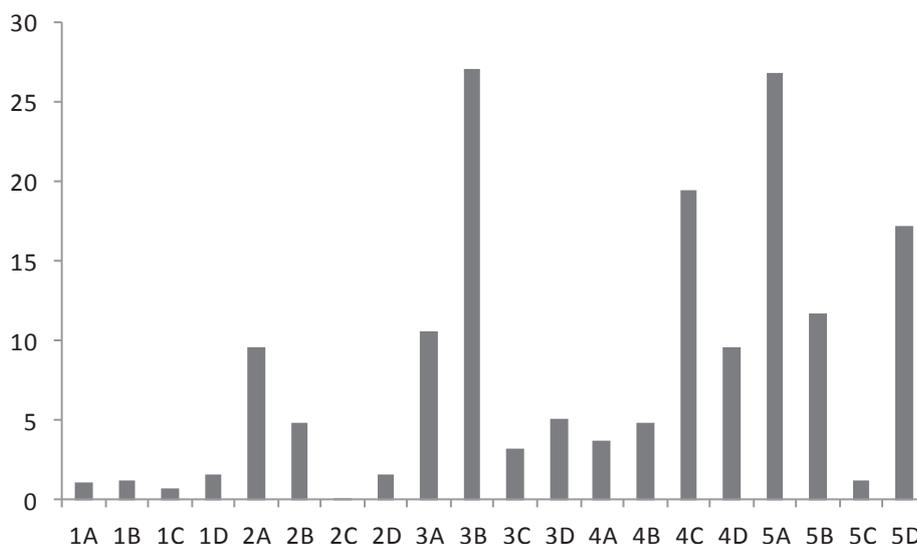
FIGURA 17 – TEORES DE As EXTRAÍDO PELO MÉTODO EPA – 3051 ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO NAS AMOSTRAS EM pH 8,0.



FONTE: O autor (2020)

Os teores de As adsorvidos em pH 8,0 (FIGURA 17), no geral foram superiores para as amostras do município de Piraquara quando comparados aos teores adsorvidos para as amostras de Balsa Nova. Comportamento contrário pode ser observado para o As adsorvido especificamente no pH 3,5 (FIGURA 16), onde os valores para o município de Balsa Nova são superiores aos observados em Piraquara, e a discrepância entre os teores adsorvidos de forma específica em pH 3,5 em relação ao pH 8,0 podem ser observados na FIGURA 18 onde observa-se que com exceção de alguns pontos de Piraquara, as amostras de Balsa Nova adsorveram teores até 26 vezes maiores em pH 3,5.

FIGURA 18 – RELAÇÃO ENTRE O As PSEUDO-TOTAL ADSORVIDO EM pH 3,5 E 8,0.

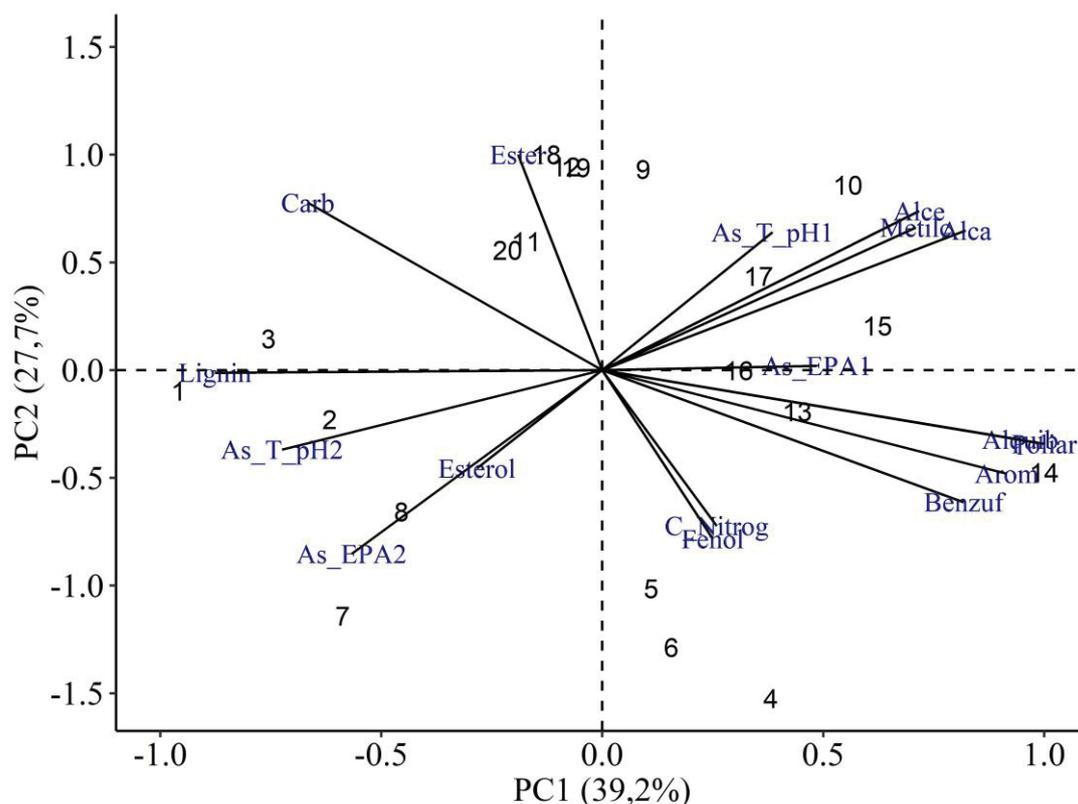


FONTE: O autor (2020)

Levando-se em consideração que não há discrepância nos teores de C nas amostras dos dois municípios, essa especificidade na adsorção de esfera interna deve-se provavelmente à qualidade ou reatividade da MOS das amostras de cada município. Verbeeck et al. (2017) testando o efeito da MOS na imobilização do arsênio, constataram que a MOS aumenta a mobilidade do  $\text{AsO}_4$ .

No que diz respeito à reatividade da MOS para interação com o As, esta depende dentre muitas outras características, do seu peso molecular, aromaticidade e variedade de grupos funcionais (WANG e MULLIGAN, 2006), embora de acordo com Ahmed et al. (2019), o peso molecular seja fator determinante na complexação de metais. Assim, na (FIGURA 19) encontra-se representada por meio da análise de componentes principais (PCA) a interação entre o As adsorvido tanto de esfera externa como de esfera interna para o ensaio realizado nos dois pHs com os compostos orgânicos identificados nas amostras onde o componente principal 1 explica 39,2% dos dados e o componente principal 2, 27,7%.

FIGURA 19 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O As ADSORVIDO DE ESFERA EXTERNA E INTERNA EM pH 3,5 E 8,0.



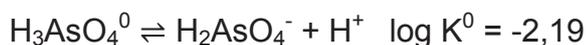
FONTE: O autor (2020)

Observa-se que inicialmente a correlação entre o As trocável em pH 3,5 (As\_T\_pH1) com os compostos alifáticos (alcenos, alcanos) é forte ( $r = 0,5$ ), entretanto, a significância da mesma muito baixa ( $p = 0,2$  para os alcenos e  $p = 0,07$  para os alcanos). Já para o As adsorvido de esfera externa em pH 8,0 (As\_T\_pH2) a maior correlação positiva observada ( $r=0,55$ ;  $p = 0,01$ ) foi com os ligninofenóis. Por se tratar do tipo de adsorção realizada basicamente pela atração eletroestática, estes resultados encontram-se de acordo com o esperado, visto que, em pH elevado a exposição de sítios de adsorção com cargas negativas apresenta uma tendência crescente para a maioria dos compostos orgânicos e os ligninofenóis por serem fenóis derivados das ligninas apresentam valores de pKa que chegam a 9,3, sendo dos poucos compostos que ainda apresentam valores de CTA maior do que a CTC no pH 8,0 (TRI et al., 2020)

Assim, conforme representado na equação 2 pela primeira equação de hidrólise do As, em pH 3,5 predomina no meio aquoso o  $H_2AsO_4^-$ . Entretanto, embora em proporções menores, a espécie não polar ( $H_3AsO_4^0$ ) e portanto não

reativa também existe no meio, associando-se assim com os alcenos e alcanos que de acordo com (SOLOMONS; FRIHLE; SNYDER, 2018) possuem pouca ou nenhuma reatividade, sendo este tipo de associação denominada de partição hidrofóbica.

Equação 2:



$$\log [(\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+) / (\text{H}_3\text{AsO}_4)]$$

$$-2,19 = \log (\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_4^0) - \text{pH}$$

Onde, se pH = 3,5

$$\log (\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_4^0) = -2,19 + 3,5$$

$$\log (\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_4^0) = 1,31$$

$$\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_4^0 = 10^{1,31}$$

$$\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_4^0 = 20,42$$

O As adsorvido especificamente em pH 3,5 (As\_EPA1) não apresentou correlações positivas significativas com praticamente nenhum dos compostos identificados, sendo a maior delas observada com os alcanos ( $r=0,4$ ;  $p = 0,07$ ). Em relação aos outros compostos, as correlações observadas embora sejam positivas, são muito fracas ( $r$  menor ou igual a 0,3). Os maiores valores de adsorção de esfera interna são observados em valores de pH 3,5 (As\_EPA1), entretanto, não se observam correlações significativas com boa parte dos compostos identificados. No que diz respeito ao As adsorvido de forma específica em pH 8,0 (As\_EPA2), as correlações observadas com os compostos identificados são na sua grande maioria negativas, sendo as mais fortes justamente com os compostos alifáticos: alcenos, alcanos e metilcetonas,  $r = -0,8$  e  $p < 0,01$ ;  $r = -0,77$  e  $p < 0,01$ ; e  $r = -0,67$  e  $p = 0,01$ , respectivamente.

Langner, Mikutta e Kretzchmar (2012) atribuem adsorção específica do As aos grupos funcionais da MOS que contenham S, contudo, grupos funcionais cujo S faça parte da estrutura molecular não foram identificados como fazendo parte das amostras estudadas. Embora não sendo identificados dos grupos funcionais com S, compostos nitrogenados foram identificados em proporção significativa no material estudado, cujo de acordo com Wang e Mulligan (2006) também influenciam de forma positiva a adsorção de As. Entretanto, não se observa interações significativas entre os compostos nitrogenados e a adsorção de As de esfera interna.

#### 4 CONCLUSÃO

Dentre os diversos compostos orgânicos existentes na MOS e os identificados no presente estudo, os compostos alifáticos constituem a classe de compostos mais importante na adsorção de Pb, podendo ser responsável pela melhor imobilização deste elemento na matriz solo.

Em suma, os Organossolos por meio do elevados teores de matéria orgânica, demonstraram ser de grande importância na retenção de teores expressivos de poluentes como o Pb tanto de forma específica como por meio de ligações mais fracas, contribuindo assim para a amenização de catástrofes como a contaminação de água subterrâneas tanto em áreas agrícolas como em regiões metropolitanas como é o caso das amostras estudadas.

## REFERÊNCIAS

- ADUSEI-GYAM, J. et al. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment : A critical review. *Water Research*, v. 160, p. 130–147, 2019.
- ADUSEI, S. et al. Heliyon Phytochemical analysis , antioxidant and metal chelating capacity of *Tetrapleura tetraptera*. *Heliyon*, v. 5, n. 11, p. 0–4, 2019.
- AHMED, I. M. et al. Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2540–2547, dez. 2019.
- ARNARSON, T. S.; KEIL, R. G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*, v.71, p. 309–320, 2000.
- ATIKINS, P. W.; JONES, L. Química orgânica I: Os Hidrocarbonetos. In: Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, p.735-760, 2012.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. CERCLA priority list of hazardous substances. Atlanta, GA: U.S Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, 2017.
- BAI, Y.; ZHOU, Y. The main factors controlling spatial variability of soil organic carbon in a small karst watershed, Guizhou Province, China. **Geoderma**, v. 357, p. 113938, jan. 2020.
- BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazônica*, v. 39, p. 639-648, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/aa/v39n3/v39n3a19.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2018.
- BUURMAN, P.; NIEROP, K. G. J.; KAAL, J.; SENESI, N. Analytical pyrolysis-GC/MS and thermally assisted hydrolysis and methylation of EUROSOIL humic acid samples. *Geoderma*, v. 150, p. 10–22, 2009.
- CARMO ALVES, J. et al. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 32, n. 3, p. 1329–

1336, 2008.

CHEN, Y. et al. Adsorption mechanism of lead ions on porous ceramsite prepared by co-combustion ash of sewage sludge and biomass. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020.

CHEN, P. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. 1977.

DE OLIVEIRA, L. K. et al. Interaction of arsenic species with tropical river aquatic humic substances enriched with aluminum and iron. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 7, p. 6205–6216, 26 abr. 2016.

DERENNE, S., & QUÉNÉA, K. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 111, p. 108–120, 2015.

doi:10.1016/j.jaap.2014.12.001

DERRIEN, D. et al. The turnover of carbohydrate carbon in a cultivated soil estimated by <sup>13</sup>C natural abundances. *European Journal of Soil Science*, v. 57, n. 4, p. 547–557, 2006.

DICK, D. P., NOVOTNY, E. H., DIECKOW, J; BAYER, C. Química da Matéria Orgânica do Solo, In: MELO, V. F., ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo Parte II – Aplicações. Viçosa, p. 2-67, 2016.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. ; DIEKOW, J. ; BAYER, C. . Química da Matéria Orgânica do Solo. In: : MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds).. (Org.). Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações. 1ed.Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 1-68, 2009.

DING, C.; SHANG, C. Mechanisms controlling adsorption of natural organic matter on surfactant-modified iron oxide-coated sand. v. 4, n. 1994, p. 2–9, 2010.

DO CARMO ALVES, J. et al. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 32, n. 3, p. 1329–1336, 2008.

EBELING, A.G.; ANJOS, L.H.C.; PEREZ, D.V.; PEREIRA, M.G. & VALLADARES,

G.S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. *Bragantia*, v. 67, p. 261-266, 2008.

EBELING, A. G. et al. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM ORGANOSSOLOS HÁPLICOS DE VÁRIAS REGIÕES DO BRASIL. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 35, p. 325-336, 2011.

EGLI, M. et al. Catena Soil organic matter formation along a chronosequence in the Morteratsch proglacial area ( Upper Engadine , Switzerland ). v. 82, p. 61–69, 2010.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. Brasília, 353p, 2013.

EVERETT, K. R. (1983). Chapter 1 Histosols. *Pedogenesis and Soil Taxonomy - II. The Soil Orders*, p. 1–53, 1983.

doi:10.1016/s0166-2481(08)70612-3

FAO. World reference base for soil resources. Roma, Itália, FAO/ISSI/ISRIC, 1998. 88p. (FAO. World Soil Resources Reports, 84).

GILLESPIE, A. W. et al. Nitrogen input quality changes the biochemical composition of soil organic matter stabilized in the fine fraction : a long-term study. 2013.

GILVANI EBELING, A. et al. ATRIBUTOS FÍSICOS E MATÉRIA ORGÂNICA DE ORGANOSSOLOS HÁPLICOS EM DISTINTOS... 763 ATRIBUTOS FÍSICOS E MATÉRIA ORGÂNICA DE ORGANOSSOLOS HÁPLICOS EM DISTINTOS AMBIENTES NO BRASIL (1). [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v37n3/23.pdf>>. Acesso em: 3 ago. 2018.

GUÉNET, H. et al. Highlighting the wide variability in arsenic speciation in wetlands: A new insight into the control of the behavior of arsenic. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 203, p. 284–302, 2017.

GU, B. et al. Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models. v. 28, n. 1, 2008.

JOOSTEN H, TAPIO-BISTROM, M. L. Tol S (eds). Peatlands – Guidance for Climate Change Mitigation by Conservation, Rehabilitation and Sustainable Use. FAO and Wetlands International: Rome and Ede, The Netherlands; p. 96, 2012

HANKE, D.; DICK, D. P. Organic matter stocks and the interactions of humic substances with metals in Araucaria moist forest soil with humic and histic horizons. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 41, p. 1–20, 2017.

KAAL, J.; WAGNER, S.; JAFFÉ, R. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Molecular properties of ultrafiltered dissolved organic matter and dissolved black carbon in headwater streams as determined by pyrolysis-GC – MS. v. 118, p. 181–191, 2016.

KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; NIEROP, K. G. J. Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 408–416, 2009.

KHAN, S. K.; KAR, S. Surface charge is a function of organic carbon content and mineralogical compositions of soil. **Eurasian Journal of Soil Science (Ejss)**, v. 7, n. 1, p. 59–63, 2018.

KLIMKOWSKA, A.; BEKKER, R. M.; DIGGELEN, R. V.; KOTOWSKI, W. Species trait shifts in vegetation and soil seed bank during fen degradation. **Plant Ecology**, v. 206, p.59–82, 2010.

DOI: 10.1007/s11258-009-9624-1

KUSHWAHA, A. et al. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, n. January 2017, p. 1035–1045, 2018.

LIANG, Y. et al. Science of the Total Environment Molecular characteristics , proton dissociation properties , and metal binding properties of soil organic matter : A theoretical study. v. 656, p. 521–530, 2019.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley and Sons, New York, p 449, 1979.

LIU, G.; CAI, Y. Complexation of arsenite with dissolved organic matter: Conditional distribution coefficients and apparent stability constants. 2010.

MATTA, G.; GJYLI, L. Mercury , lead and arsenic : impact on environment and human health. v. 9, n. 2, p. 718–725, 2016.

MAZZETTO, J. M. L., MELO, V. F., BONFLEUR, E. J., VIDAL-TORRADO, P., & DIECKOW, J. Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations. *Science & Justice*. 2019.

doi:10.1016/j.scijus.2019.07.003

MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Soil organic matter dynamics in Mediterranean A-horizons—the use of analytical pyrolysis to ascertain land-use history. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 104, p. 287–298, 2013.

MARÍA, J. et al. Geoderma Characterization of wild fire effects on soil organic matter using analytical pyrolysis. v. 191, p. 24–30, 2012.

MA, L.; XU, R.; JIANG, J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 5, p. 689–695, 2010.

MATTA, G.; GJYLI, L. Mercury , lead and arsenic: impact on environment and human health. v. 9, n. 2, p. 718–725, 2016.

MARTIN, F; SAIZ-JIMENEZ, C.; CERT, Pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry of soil humic fractions: II. The high boiling point compounds, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 43, p. 309-312, 1979.

MELO, V. F. et al. Factor analysis of organic soils for site discrimination in a forensic setting. **Forensic Science International**, v. 290, p. 244–250, set. 2018.

MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Org). *Química e mineralogia do solo*. Viçosa: SBCS, V. 2, CAP. XX, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, n. 2, p. 489–504, 2006.

NIEROP, K. G. J. Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Organic Geochemistry*, v. 29, n. 4, p. 1009–1016, 1998.

OHTA, A., KAGI, H., TSUNO, H., NOMURA, M., & OKAI, T. Speciation study of Cr(VI/III) reacting with humic substances and determination of local structure of Cr

binding humic substances using XAFS spectroscopy. *Geochemical Journal*, v. 46, n. 5, p. 409–420, 2012.

OLIVEIRA, L. K. de et al. Interaction of arsenic species with tropical river aquatic humic substances enriched with aluminum and iron. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 7, p. 6205–6216, 26 abr. 2016.

PAIVA, H. N. Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de Cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e Ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.). 283p. Tese de Doutorado em Agronomia. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2000.

PEREIRA, M. G. ; ANJOS, L. H. C. ; VALLADARES, G. S. . Organossolos: ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. *Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa*, v. IV, p. 233-276, 2005.

PFEIFER, H. R. et al. Distribution and behavior of arsenic in soils and waters in the vicinity of the former gold-arsenic mine of Salanfe, Western Switzerland. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 93, n. 3, p. 121-134, 2007.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos Brasileiros. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 25, p. 279-288, 2001.

POUWELS, A. D.; EIJKEL, G. B.; BOON, J. J. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 14, p. 237-280, 1989.

RAMOS-MIRAS, J. J.; ROCA-PEREZ, L.; GUZMÁN-PALOMINO, M.; BOLUDA, R.; GIL, C. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 110, n. 2, p. 186–192, 2011.

RUMPEL, C. et al. Alteration of soil organic matter following treatment with hydrofluoric acid (HF). *Organic Geochemistry*, v. 37, n. 11, p. 1437–1451, 2006.

RUMPEL, C. et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Impact of land use change on the molecular composition of soil organic matter. v. 85, p. 431–434, 2009.

SAIZ-JIMENEZ, C., & DE LEEUW, J. W. Chemical characterization of soil organic

matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. v. 9, p. 99–119, 1986.

SANDERMAN, J. et al. Is demineralization with dilute hydrofluoric acid a viable method for isolating mineral stabilized soil organic matter? *Geoderma*, v. 304, p. 4–11, 2017.

SCHELLEKENS, J. et al. Molecular composition of several soil organic matter fractions from anthropogenic black soils (Terra Preta de Índio) in Amazonia — A pyrolysis-GC/MS study. *Geoderma*, v. 288, p. 154–165, 2017.

SCHELLEKENS, J. et al. The use of plant-specific pyrolysis products as biomarkers in peat deposits. v. 123, p. 254–264, 2015.

SCHMIDT, M. W. I.; KNICKER, H.; HATCHER, P. G. Improvement of <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science*, v.48, p. 319–328, 1997.

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

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v.17, n.1, p.35-52, 2005.

SILVA, I.R. da; MENONÇA, E. de S. Matéria Orgânica do Solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 275-355.

SILVA NETO, E. C. DA et al. Palaeoenvironmental records of Histosol pedogenesis in upland area, Espírito Santo State (SE, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, v. 95, p. 102301, nov. 2019.

SILVA, R.C.; VALLADARES, G. S. ; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos, . CARACTERIZAÇÃO DE ORGANOSSOLOS EM AMBIENTES DE VÁRZEA DO NORDESTE DO BRASIL. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, p. 26-38,

2014.

SOUSA, R. O. de; VAHL, L. C.; OTERO, J. L. Química dos solos alagados. In: SOLOMONS, T. W.; FRIHLE, C. B.; SNYDER, S. A. Química Orgânica: 12. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

SOARES, P. F. C., ZUCHELLO, F., ANJOS, L. H. C. dos, PEREIRA, M. G., & PESSIM de OLIVEIRA, A. P. (2015). Soil attributes and c and n variation in histosols under different agricultural usages in the state of Rio de Janeiro, Brazil . *Bioscience Journal*, v. 31, n. 5, p. 1349-1362, 2015.

<https://doi.org/10.14393/BJ-v31n5a2015-26365>

SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. 2o. ed. New York, Oxford. 330p. 2008.

STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y. Humic acid-inspired hybrid materials as heavy metal absorbents. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 351, n. 1, p. 239–247, nov. 2010.

TADINI, A. M., NICOLODELLI, G., MARANGONI, B. S., MOUNIER, S., MONTES, C. R., MILORI, D. M. B. P. Evaluation of the roles of metals and humic fractions in the podzolization of soils from the Amazon region using two analytical spectroscopy techniques. *Microchemical Journal*. 2018.

doi:10.1016/j.microc.2018.10.009

TEGELAAR, E. W. et al. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry*, v. 23, n. 3, p. 239–251, 1995.

TEGELAAR, E. W.; LEEUW, J.W. DE; SAIZ-JIMENEZ, C. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of the Total Environment*, v. 82, p. 1–17, 1989.

TRI, N. L. M. et al. Removal of phenolic compounds from wastewaters by using synthesized Fe-nano zeolite. ***Journal of Water Process Engineering***, v. 33, p. 101070, fev. 2020.

YEASMIN, S. et al. Evaluation of pre-treatment procedures for improved interpretation of mid infrared spectra of soil organic matter. ***Geoderma***, v. 304, n.

2015, p. 83–92, 2017.

USEPA. SW-846 EPA method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: Test methods for evaluating solid waste, 3rd Update. Washington: **US Environmental Protection Agency**, 1998.

VERBEECK, M.; THIRY, Y.; SMOLDERS, E. Soil organic matter affects arsenic and antimony sorption in anaerobic soils. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113566, 2020.

VERBEECK, M. et al. Soil organic matter reduces the sorption of arsenate and phosphate: a soil profile study and geochemical modelling. *European Journal of Soil Science*, v. 68, n. 5, p. 678–688, 2017.

VEGAS-VILARRÚBIA, T. et al. Tropical Histosols of the lower Orinoco Delta, features and preliminary quantification of their carbon storage. *Geoderma*, v. 155, n. 3–4, p. 280–288, 2010.

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

WATTERS, C. Summary for Policymakers. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). . **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 1–30.

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

YE, R.; WRIGHT, A. L. Multivariate analysis of chemical and microbial properties in histosols as influenced by land-use types. *Soil and Tillage Research*, v. 110, n. 1, p. 94–100, 2010.

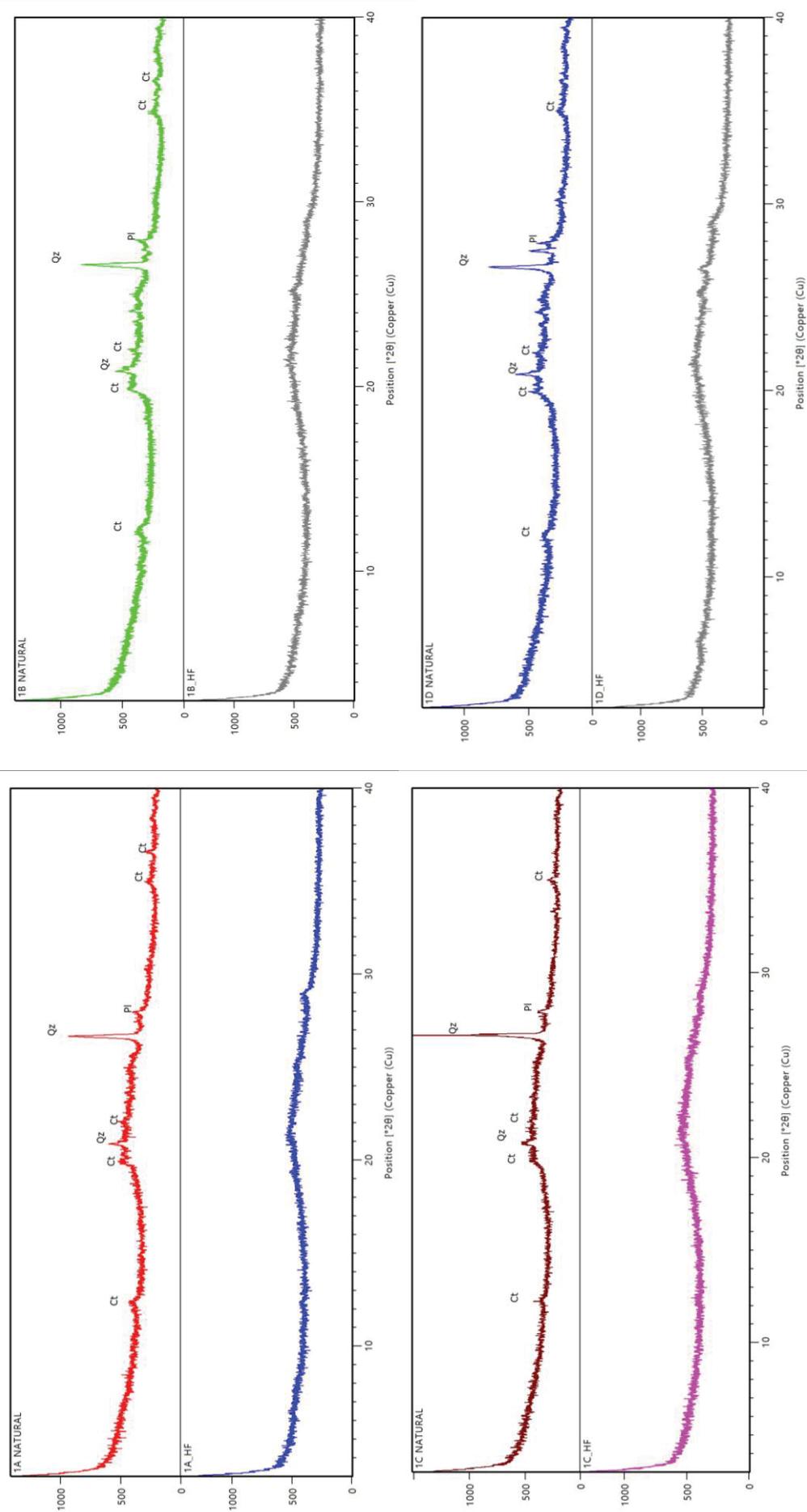
ZHAO, M. et al. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 136894, 2020.

ZEGOUAGH, Y. et al. Demineralisation of a crop soil by mild hydrofluoric acid treatment: Influence on organic matter composition and pyrolysis. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, n. 1, p. 119–135, 2004.

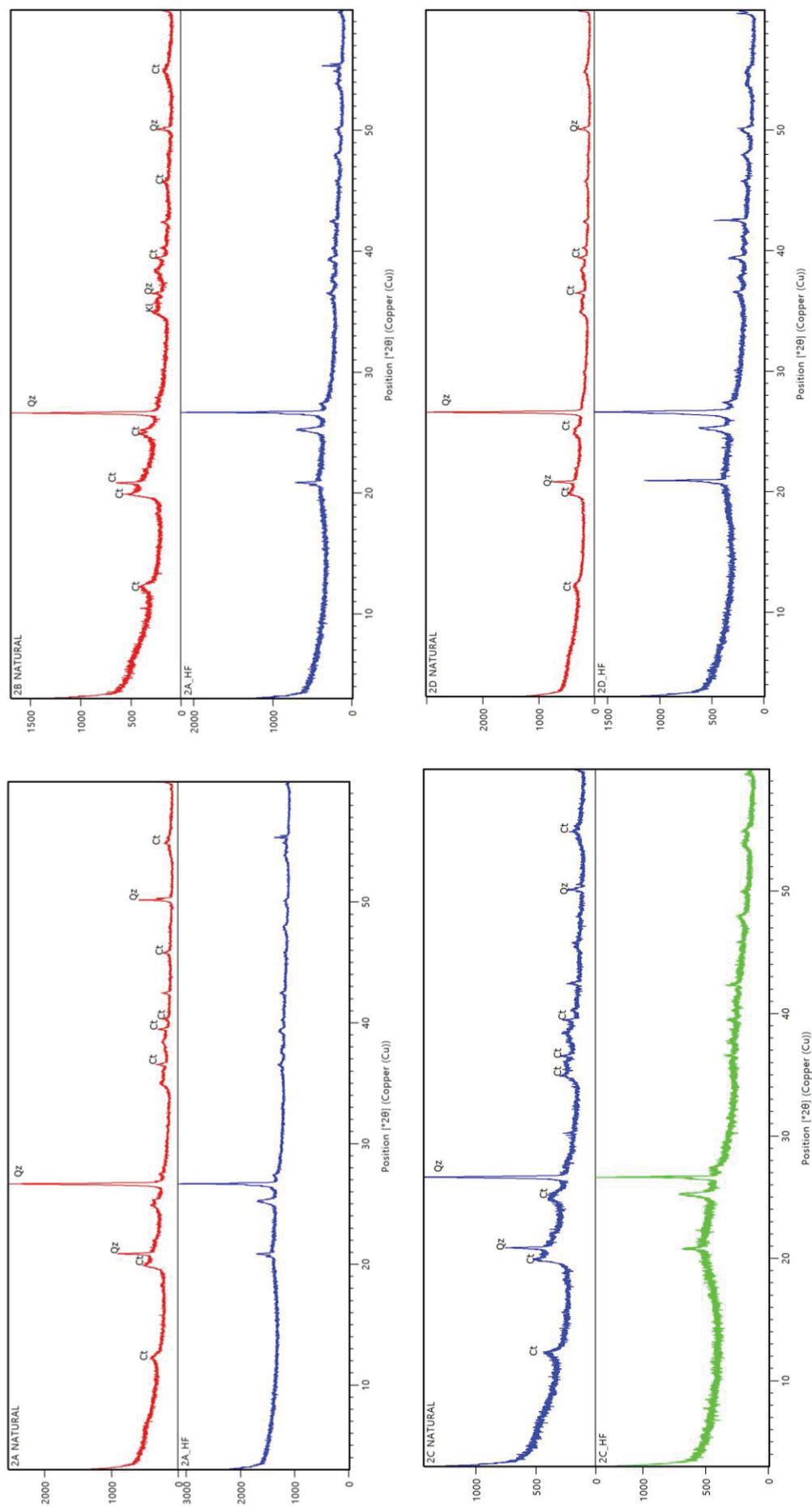
## APÊNDICE

Figura 20 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}$ ) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS 1A, 1B, 1C E 1D.



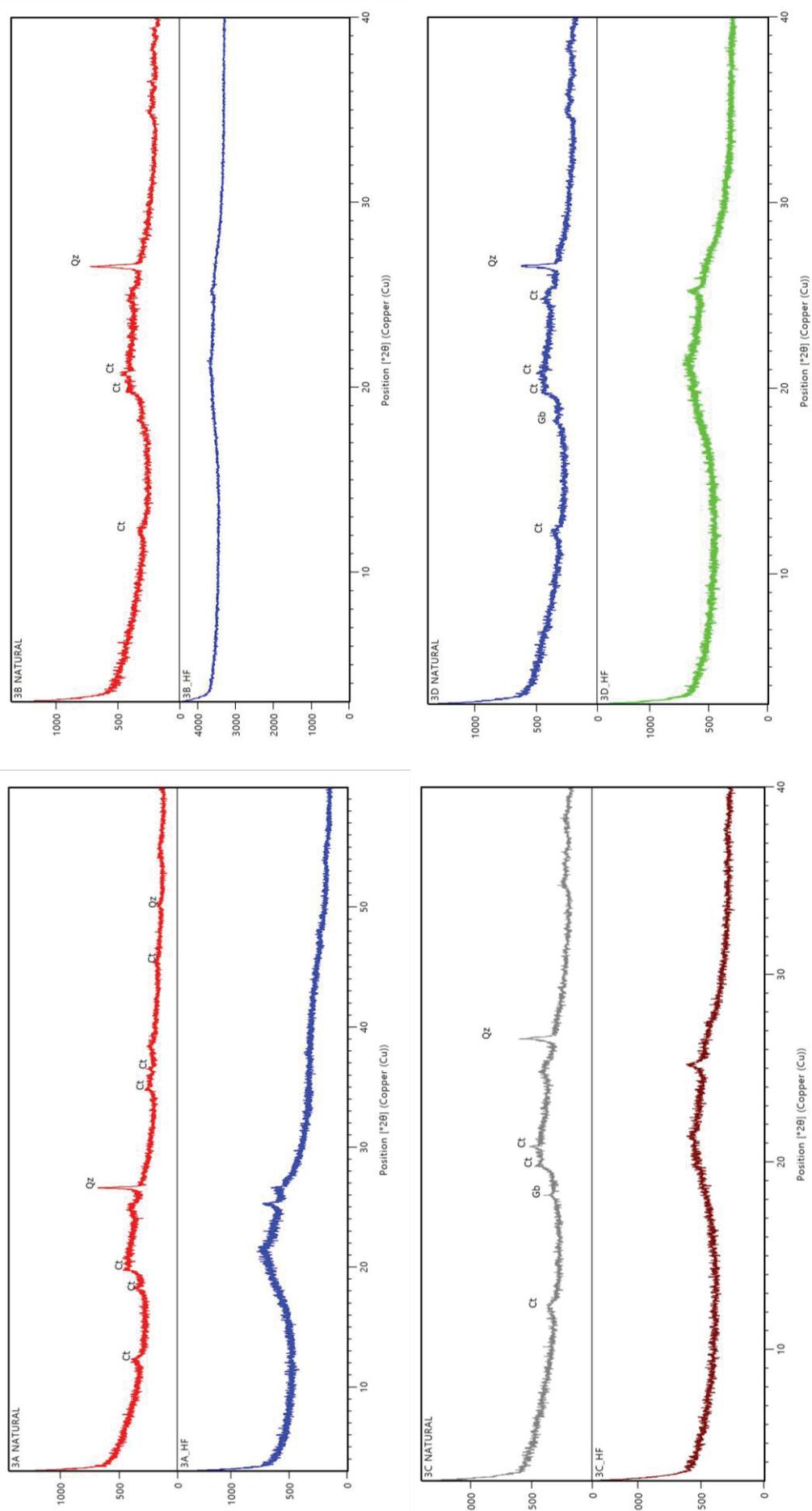
LEGENDA: Ct: caulinita, Pl: plagioclásios, Qz: quartzo

FIGURA 21 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO CUK) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 2A, 2B, 2C e 2D.



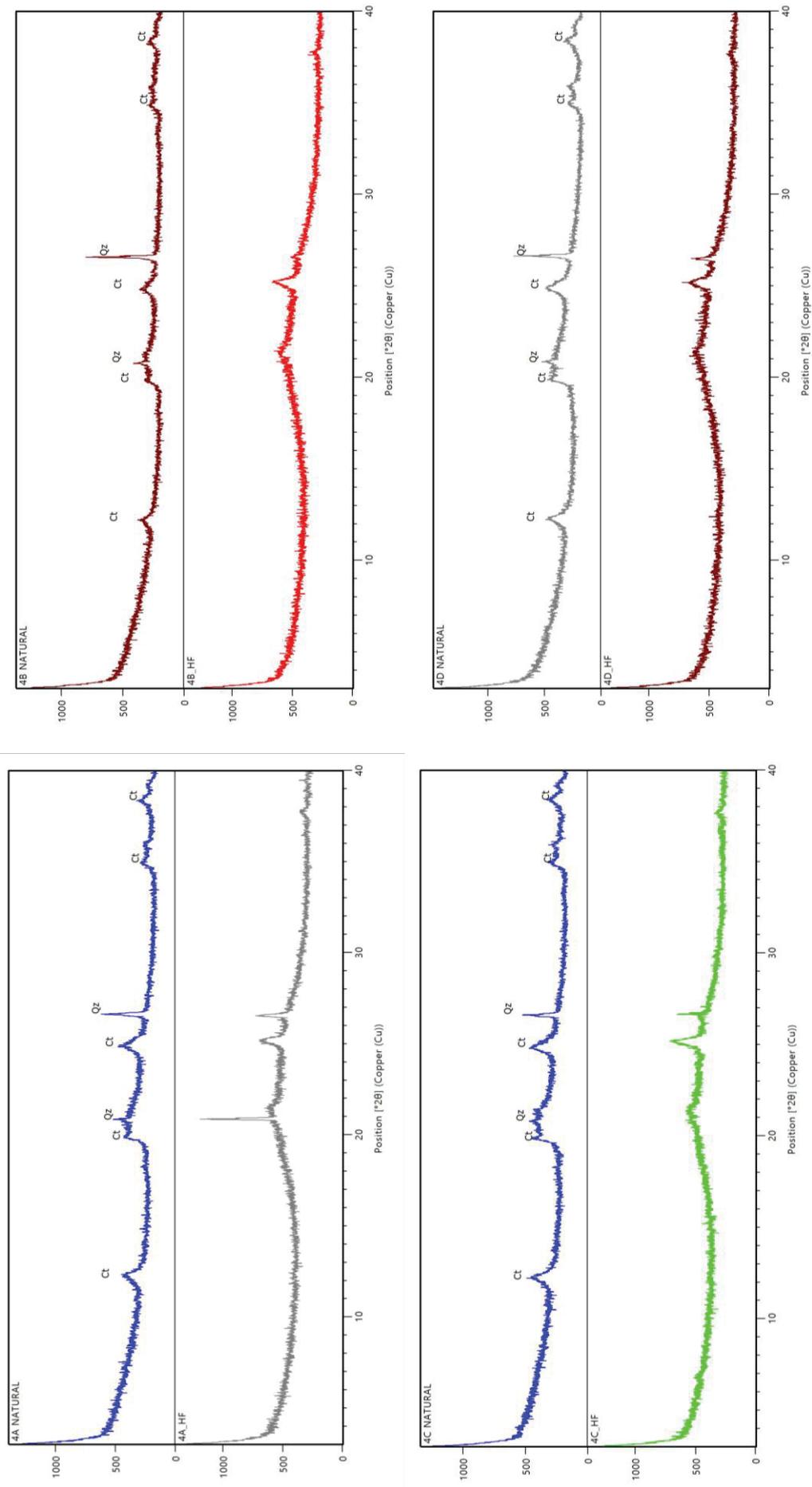
LEGENDA: Ct: caulinita, Pi: plagioclásios, Qz: quartzo.

FIGURA 22 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO CU $\alpha$ K) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 3A, 3B, 3C e 3D.



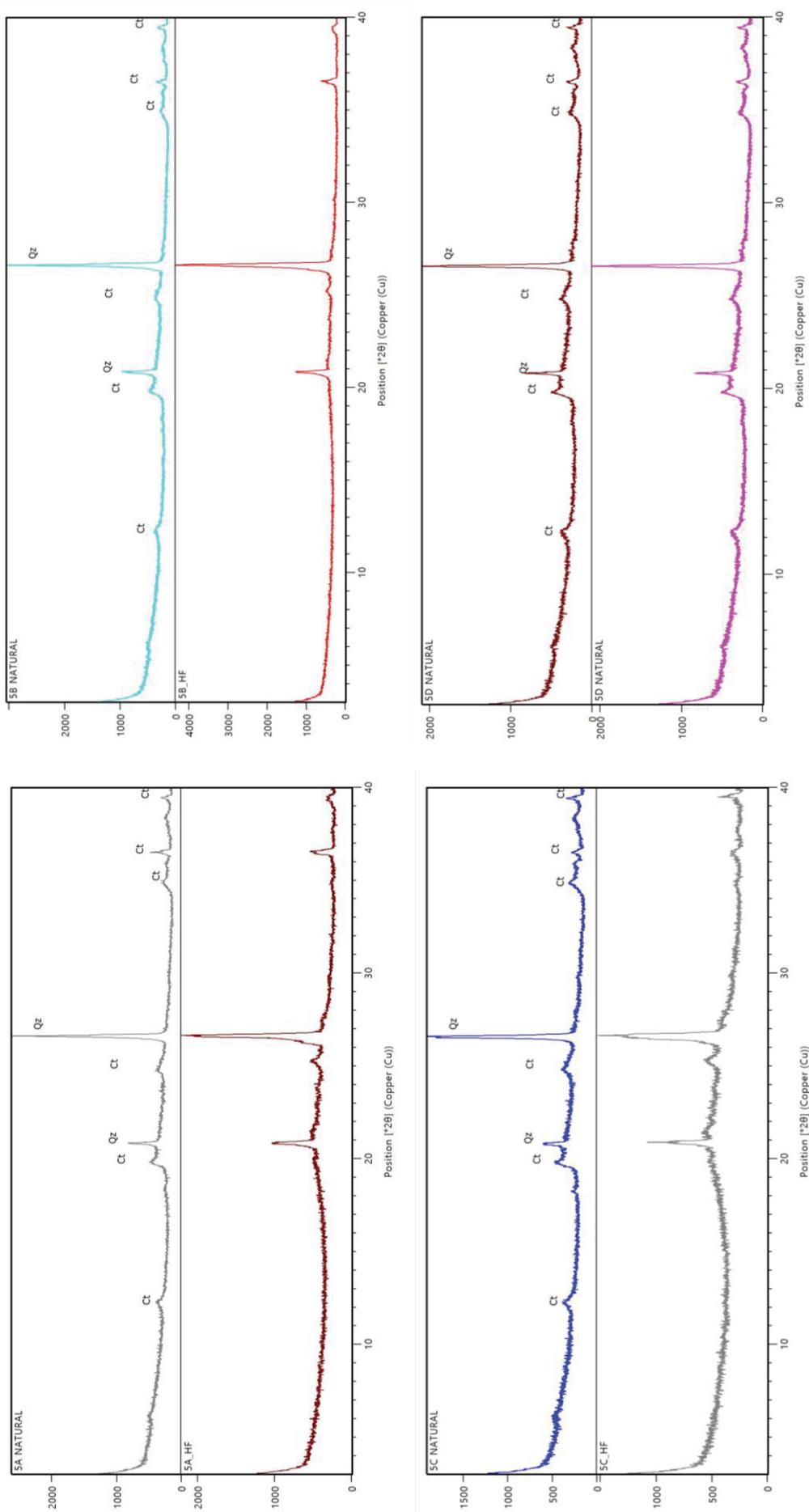
LEGENDA: Ct: caulinita, Pl: plagioclásios, Qz: quartzo.

FIGURA 23 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}$ ) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 4A, 4B, 4C E 4D.



LEGENDA: Ct: caulinita, Pi: plagioclásios, Qz: quartzo.

FIGURA 24 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO CU $\alpha$ K) PARA AS AMOSTRAS NATURAIS E TRATADAS COM HF (10%). PONTOS: 5A, 5B, 5C E 5D.



LEGENDA: Ct: caulinita, Pl: plagioclásios, Qz: quartzo.

## ANEXO

TABELA 3 - TEORES TOTAIS DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS ESTUDADAS ANTES DO TRATAMENTO COM HF (10%).

Amostras	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mg mg kg <sup>-1</sup>	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	V
1A	3,6	43	10881	0,21	11	21	341	1462	333	7,90	2,6	1197	25	0,90	25
1B	6,3	76	9378	0,25	11	15	247	1385	188	5,75	2,7	1153	29	0,68	38
1C	2,1	80	9836	0,30	7	15	311	1621	360	7,24	1,9	890	22	0,59	15
1D	8,5	66	9764	0,29	13	13	275	1430	272	6,07	2,9	1217	34	0,54	39
2A	3,3	106	2797	0,11	18	17	155	790	113	0,65	4,1	1251	26	0,74	28
2B	3,5	131	4196	0,22	19	17	228	1046	480	1,13	5,0	1488	28	1,32	33
2C	3,3	117	3242	0,27	19	17	231	956	219	0,77	4,9	1424	26	nd	44
2D	2,4	158	5764	0,17	18	18	219	1338	293	0,61	4,2	1251	22	nd	25
3A	3,6	88	2527	0,22	17	16	136	791	39	1,14	4,2	1247	17	1,46	26
3B	3,8	100	2861	0,22	15	16	123	839	23	0,62	4,4	1365	15	1,00	27
3C	2,7	103	3182	0,19	16	18	171	912	26	0,86	4,5	1239	17	1,25	24
3D	2,8	88	2360	0,24	18	18	131	718	19	1,12	4,2	1357	20	1,13	29
4A	3,0	68	1352	0,30	184	17	94	443	36	0,61	19,9	972	17	3,08	79
4B	4,7	88	1788	0,77	138	18	120	506	92	0,46	22,9	1074	20	3,13	88
4C	3,1	55	1211	0,44	181	20	94	425	57	0,54	25,9	858	17	3,43	96
4D	2,5	95	1930	0,32	238	14	78	457	32	0,71	17,1	1004	18	2,97	105
5A	2,8	112	1634	0,24	30	24	217	889	90	0,67	8,0	1359	19	1,21	25
5B	2,2	108	1110	0,30	32	27	191	710	37	0,61	7,4	1399	19	1,17	23
5C	2,5	109	940	0,19	30	27	166	610	31	0,49	7,7	1621	18	0,64	21
5D	2,7	126	1487	0,17	32	27	209	848	92	0,66	8,4	1527	19	0,68	26

LEGENDA: nd: não detectado (abaixo do limite de detecção do ICP-AES (0,01 mg L<sup>-1</sup>))