

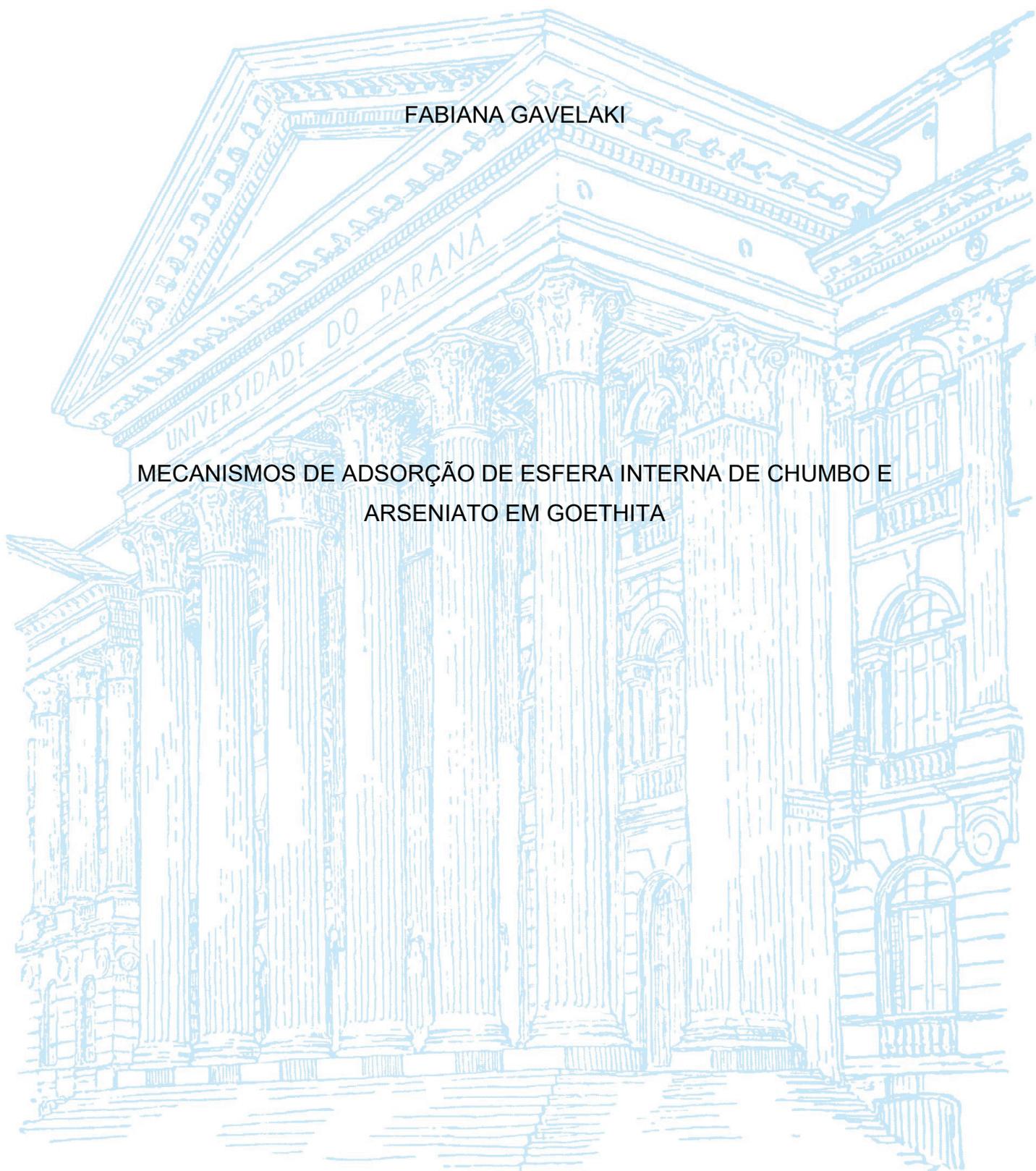
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANA GAVELAKI

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE CHUMBO E  
ARSENIATO EM GOETHITA

CURITIBA

2020



FABIANA GAVELAKI

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE CHUMBO E  
ARSENIATO EM GOETHITA

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.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Volnei Pauletti

CURITIBA

2020

Gavelaki, Fabiana

Mecanismos de adsorção de esfera interna de chumbo e arseniato em goethita. / Fabiana Gavelaki. - Curitiba, 2020.

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

Orientador: Vander de Freitas Melo.

Coorientador: Volnei Pauletti.

1. Adsorção. 2. Óxidos de ferro. 3. Solos - Teor de chumbo. 4. Solos - Teor de arsênio. I. Melo, Vander de Freitas. II. Pauletti, Volnei. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

## 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 **FABIANA GAVELAKI** intitulada: **MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DE CHUMBO E ARSENIATO EM GOETHITA**, sob orientação do Prof. Dr. VANDER DE FREITAS MELO, que após terem inquirido a aluna 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, 28 de Fevereiro de 2020.

WVA



VANDER DE FREITAS MELO  
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



LETÍCIA DE PIERRI  
Avaliador Externo (INSTITUTOS LACTEC)



ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GIOVANA GIOPPO NUNES  
Avaliador Externo (UFPR- DEPARTAMENTO QUÍMICA)

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer a Deus pela oportunidade da conclusão de mais um sonho.

Ao meu esposo Marlon por todo o companheirismo e incentivo para nunca desistir e assim alcançar os objetivos. Assim como na graduação a conquista do meu mestrado é sua também.

À minha família pelo apoio e à Isadora pelos momentos de descontração.

À minha amiga Carla, pois sem ela eu não teria chegado até aqui. Obrigada por toda compreensão, auxílio e paciência, mas principalmente, obrigada por todas as risadas do mestrado.

À Maria que sempre me apoiou e me incentivou. Obrigada pela amizade por toda ajuda, compreensão, conselhos.

Ao coordenador do laboratório de Nutrição de Plantas e professor Dr. Volnei Pauletti, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao meu orientador Dr. Vander de Freitas Melo que me aceitou como sua orientada e me proporcionou muito conhecimento e aprendizado, sempre paciente e humilde em seus ensinamentos.

Aos meus amigos da Mineralogia pelo companheirismo, conversas, risadas, ensinamentos.

Aos meus amigos do programa de pós-graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de conhecê-los.

Aos amigos que integram o trio parada dura: Carla e Edvaldo.

Ao DSEA pela oportunidade de realização do mestrado.

Aos professores e colegas servidores do departamento de solos.

E à Universidade Federal do Paraná.

Nunca desista dos seus sonhos. (Marlon Luis)

## RESUMO

O óxido de ferro mais abundante e potencialmente reativo no solo é a goethita. Esse óxido possui importantes características intrínsecas que proporcionam a sorção de vários elementos em sua estrutura inclusive elementos potencialmente contaminantes como o arsênio e chumbo. Sendo assim de grande importância o conhecimento dos mecanismos de adsorção destes elementos na goethita e conseqüentemente no solo em geral. Os mecanismos de adsorção de esfera interna para As e Pb foram propostos através do uso de goethita sintética saturada com esses elementos e submetidas a tempos de saturação de 24h e 240h e com cristalinidades goethita + ferridrita (Gr+Fh) e goethita – ferridrita (Gt) em diferentes pHs 5,0 e 9,0. O As em pH 5 está sob a forma ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) arsenito enquanto que em pH 9,0 ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) arseniato e o Pb em pH 5,0 está sob a forma  $\text{Pb}^{2+}$  enquanto que em pH 9,0 predomina a forma  $\text{PbOH}^+$ . O As adsorvido por esfera externa foi removido com membrana de troca aniônica e o Pb via extração com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Já as amostras com  $\text{As}^{3+}$  ou  $\text{As}^{5+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvidos por esfera interna foram submetidas a extração via sistema fechado por micro-ondas através de dois métodos não simultâneos: USEPA 3051 A e  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os extratos obtidos foram quantificados via Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a caracterização das amostras realizadas via Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) para o Pb e Difractometria de raios X (DRX) para As e Pb. A maior adsorção de esfera interna para o As foi observada em pH 5,0 e no ciclo longo pelo predomínio de grupo ferrol biprotonado ( $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ ) na superfície da goethita. A troca de ligante mais desfavorável para a adsorção do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  por esfera interna é no grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ), comum no pH 9,0. Para o Pb a maior adsorção de esfera interna ocorreu no pH 9,0 ciclo longo, com a espécie hidroxilada  $\text{PbOH}^+$ , que perde sua água de hidratação e liga-se diretamente ao oxigênio do grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ), sendo a adsorção do Pb favorecida devido à alta eletronegatividade do metal.

Palavras-chave: Mecanismos de adsorção, esfera interna, arsênio e chumbo, goethita.

## ABSTRACT

The most abundant and potentially reactive iron oxide in the soil is goethite. This oxide has important intrinsic characteristics that provide the sorption of several elements in its structure including potentially contaminating elements such as arsenic and lead. Thus, knowledge of the adsorption mechanisms of these elements in goethite and consequently in soil in general is of great importance. The inner sphere adsorption mechanisms for As and Pb were proposed through the use of synthetic goethite saturated with these elements and subjected to saturation times of 24h and 240h and with crystallinities goethite + ferridrite (Gr + Fh) and goethite - ferridrite (Gt) at different pHs 5,0 and 9,0. As in pH 5,0 is in the form ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) arsenite while in pH 9,0 ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) arsenate and Pb in pH 5,0 is in the form  $\text{Pb}^{2+}$  while in pH 9,0 the form  $\text{PbOH}^+$  predominates. As adsorbed by an outer sphere was removed with an anion exchange membrane and Pb  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  extraction. Samples with  $\text{As}^{3+}$  or  $\text{As}^{5+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed to the inner sphere were subjected to extraction a closed microwave system using two non-simultaneous methods: USEPA 3051 A and  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . The extracts obtained were quantified Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and the characterization of the samples performed attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) for Pb and X-ray diffractometry (XRD) for As and Pb. The highest inner sphere adsorption for As was observed at pH 5,0 and in the long cycle due to the predominance of biprotonated ferrol group ( $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5}$ ) on the goethite surface. The most unfavorable ligand exchange for  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  adsorption by an inner sphere is in the deprotonated ferrol group ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ), common at pH 9,0. For Pb, the largest inner sphere adsorption occurred at pH 9,0 long cycle, with the hydroxylated species  $\text{PbOH}^+$ , which loses its hydration water and binds directly to the oxygen of the deprotonated ferrol group ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ), being the Pb adsorption favored due to its high electronegativity.

Keywords: Adsorption mechanisms, inner sphere, arsenic and lead, goethite.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DA ADSORÇÃO DE As POR ESFERA INTERNA (ARSENIATO SEM ÁGUA DE HIDRATAÇÃO) E ESFERA EXTERNA (ARSENIATO HIDRATADO) EM ÓXIDO DE Fe SOB CONDIÇÕES DE pH ÁCIDO. ....4
- FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DA ADSORÇÃO DE Pb POR ESFERA INTERNA (Pb SEM ÁGUA DE HIDRATAÇÃO) E ESFERA EXTERNA (Pb HIDRATADO) EM ÓXIDO DE Fe SOB CONDIÇÕES DE pH BÁSICO. ....4
- FIGURA 3 – MEMBRANA DE DIÁLISE UTILIZADA PARA REMOÇÃO EXCESSO DE SAIS PRESENTES NA GOETHITA. ....9
- FIGURA 4 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X. ....14
- FIGURA 5 – TEORES DE Pb ADSORVIDO POR ESFERA EXTERNA NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0. ....16
- FIGURA 6 – TEORES DE As ADSORVIDO POR ESFERA EXTERNA NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0. ....19
- FIGURA 7 – BOX-PLOT DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup> DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM

	OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0.....	20
FIGURA 8 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL NA GOETHITA DE ACORDO COM O pH.....	21
FIGURA 9 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSIÇÃO DO PAR ELETRÔNICO COMPARTILHADO NA LIGAÇÃO Fe-O EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE PROTONAÇÃO DO GRUPO FUNCIONAL FERROL DE SUPERFÍCIE.....	22
FIGURA 10 –	BOX-PLOT DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0.....	23
FIGURA 11 –	RELAÇÃO DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A E HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> . ...	24
FIGURA 12 –	REPRESENTAÇÃO DO ARSENIATO NO COMPLEXO DE ESFERA INTERNA BIDENDATO DESPROTONADO (a) ARSENIATO ADSORVIDO CICLO LONGO (b) ARSENIATO ADSORVIDO CICLO CURTO(c).....	24
FIGURA 13 –	BOX-PLOT DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0.....	27
FIGURA 14 –	BOX-PLOT DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO	

	DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 9,0.....	28
FIGURA 15	– RELAÇÃO DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A E HNO <sub>3</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> ....	30
FIGURA 16	– FORMAÇÃO DE CRISTAIS BRANCOS DE SAL NO RESÍDUO ÚMIDO (a) E NO RESÍDUO SECO (b) NO PAPEL DE FILTRO DA EXTRAÇÃO EPA 3051A.....	31
FIGURA 17	– ESPECTROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) PARA AS AMOSTRAS DE GOETHITA ANTES DA SATURAÇÃO COM Pb ( Gt+Fh pH 5; Gt+Fh pH 9 – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO) E DOS SÓLIDOS APÓS AS EXTRAÇÕES COM: Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5mol L <sup>-1</sup> (PÓS Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5mol L <sup>-1</sup> pH5 E PÓS Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5mol L <sup>-1</sup> pH9); HNO <sub>3</sub> 1mol L <sup>-1</sup> (RESÍDUO HNO <sub>3</sub> pH5 E RESÍDUO HNO <sub>3</sub> pH9) E USEPA 3051A (RESÍDUO 3051 A pH5 E RESÍDUO 3051A pH9).....	31
FIGURA 18	–DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE GOETHITA SATURADAS COM Pb pH9 (RESÍDUO DA EXTRAÇÃO PELO MÉTODO EPA 3051A).....	33
FIGURA 19	– MODELO TRIDIMENSIONAL TEÓRICO E IDEAL DA GOETHITA, MOSTRANDO OS TIPOS DE OXIGÊNIO COORDENADOS AO Fe NA ESTRUTURA (a) E DETALHE DO OCTAEDRO DE Fe (b). .....	38
FIGURA 20	–REPRESENTAÇÃO DA COORDENAÇÃO TETRAÉDRICA DO H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , EVIDENCIANDO O DESLOCAMENTO DOS PARES ELETRÔNICOS DAS LIGAÇÕES As-O EM DIREÇÃO AO O, O QUE AUMENTA A DENSIDADE DE CARGA NEGATIVA NA SUPERFÍCIE DO TETRAEDRO.....	40
FIGURA 21	– MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM HAsNa <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O EM pH 5 .....	42

FIGURA 22 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM $\text{HAsNa}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ EM pH 9 .....	43
FIGURA 23 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM Pb EM pH 5.....	45
FIGURA 24 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM Pb EM pH 9.....	45

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS DE GOETHITA. .....	15
---	----

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>7</b>
2.1 SÍNTESE DA GOETHITA.....	7
2.2 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA DE GOETHITA SINTÉTICA – EXTRAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO DE BAIXA CRISTALINIDADE .....	7
2.2.1 Saturação das amostras com $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	8
2.3 REMOÇÃO DO $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ e $\text{Pb}^{2+}$ ADSORVIDOS POR ESFERA EXTERNA.....	10
2.4 EXTRAÇÃO DE $\text{HAsO}_4^{2-}$ E $\text{Pb}^{2+}$ ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA.....	11
2.4.1 Método $\text{HNO}_3$ 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ em sistema fechado (MELO et al., 2005) .....	12
2.4.2 Método EPA 3051A ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ – 3:1) (USEPA, 1998) .....	12
2.4.3 Caracterização por espectroscopia de reflexão total atenuada de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) dos resíduos de saturação com Pb .....	12
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>14</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	14
3.2 ADSORÇÃO DE Pb POR ESFERA EXTERNA.....	16
3.3 ADSORÇÃO DE As POR ESFERA EXTERNA.....	18
3.4 ADSORÇÃO DE As E Pb POR ESFERA INTERNA .....	19
3.4.1 Arsênio .....	20
3.4.2 Chumbo.....	26
3.5 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA.....	33
3.5.1 Superfície da Goethita.....	33
3.5.2 Força trocadora do oxianion.....	39
3.5.3 Força trocadora do cátion.....	41
3.5.4 Adsorção de esfera interna do $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ nos pH 5,0 e 9,0 .....	42
3.5.5 Adsorção de esfera interna do Pb nos pH 5 e 9.....	43
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O arsênio (As) pode ser encontrado em condições naturais decorrente do intemperismo das rochas, atividades biológicas e emissões vulcânicas (ALONSO et al., 2014). Contudo, as fontes mais deletérias são decorrentes da ação antropogênica, tais como, uso de herbicidas, fertilizantes fosfatados, atividades de mineração e resíduos industriais (ROY, 2015).

O As é um semi metal do grupo 15 da tabela periódica e é o vigésimo elemento mais abundante da crosta terrestre (ROY, 2015). Ele é encontrado em meio natural em quatro estados de oxidação ( $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$ ), sendo o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) a forma predominante em condições anóxicas e o arseniato ( $\text{As}^{5+}$ ) em condições oxidadas (MOHAN e PITTMAN, 2007; GUPTA et al., 2012; SINGH et al., 2015). Com relação à toxicidade, o  $\text{As}^{3+}$  é dez vezes mais tóxico que o  $\text{As}^{5+}$  (MOHAN e PITTMAN, 2007; GUPTA et al., 2012; ROSAS-CARTOR et al., 2014). Uma das formas em que o arseniato pode ser encontrado é a partir da dissociação do ácido arsênico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) (SOUZA et al., 2016). O arseniato ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) possui comportamento químico semelhante ao fosfato e vanadato (ROSAS-CARTOR et al., 2014).

A mobilidade das diferentes formas de As é regulada pelo potencial de elétrons e pH do meio (PFEIFER et al., 2007; TARVAINEN et al., 2013). Os ânions que constituem as formas móveis do As são (McBRIDE, 1994):  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . A mobilidade aumenta com o pH, e em solos oxidados, na faixa de pH de 2 a 6, a forma predominante é o arseniato biprotonado ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), enquanto que em valores de pH mais elevados de 6 a 11 predomina a forma arseniato monoprotônica ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) (SAADA et al., 2003).

Outro metal tóxico de extrema importância ambiental é o chumbo (Pb), que pertence ao grupo 14 da tabela periódica e que existe nos estados de oxidação 0, +2 e +4, sendo a forma  $\text{Pb}^{2+}$  a mais abundante no solo (PINHEY, 1996; GREENWOOD e EARNSHAW, 1997; WUANA e OKIEIMEN, 2011).

O Pb possui diferentes estados de hidroxilação de acordo com pH no meio. Até o pH 5 há o predomínio absoluto da espécie  $\text{Pb}^{2+}$ . Conforme o pH aumenta, após pH 5,2, a espécie  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  começa a se estabilizar. Na faixa de pH de 8 a 10 a concentração de  $\text{PbOH}^+$  diminuiu devido, principalmente, a precipitação de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (HUANG

et al., 2017).

A seguinte reação de equilíbrio em solução (Equação 1) mostra as relações entre as formas hidroxiladas de Pb, quando o pH do meio é ácido (LINDSAY, 1979):



Aplicando os conceitos de equilíbrios químicos e substituindo o valor de pH por 5, chega-se a uma relação entre  $(\text{Pb}^{2+}) / (\text{PbOH}^+) = 500x$ , ou seja, no pH 5 a forma  $\text{Pb}^{2+}$  é 500x mais abundante que a forma  $\text{PbOH}^+$ . Em valores de pH ácidos o  $\text{Pb}^{2+}$  irá governar as reações de adsorção do metal aos colóides do solo (MARTINEZ et al., 2014; WANG et al., 2017). Já substituindo o valor de pH por 9 chega-se à relação entre  $(\text{PbOH}^+) / (\text{Pb}^{2+}) = 20x$ , ou seja, no pH 9 a forma  $\text{PbOH}^+$  é 20x mais abundante que a forma  $\text{Pb}^{2+}$ .

A goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) é o mineral secundário de  $\text{Fe}^{3+}$  mais abundante na natureza (COSTA E BIGHAM, 2009; LIU et al., 2018) e é aquele com maior estabilidade em condições de maior potencial de elétrons (LANGMUIR, 1997). Esse mineral pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e apresenta estrutura em filas duplas de octaedros de Fe preenchidos e vazios em seu eixo *c* do tipo EHC (Empacotamento Hexagonal Compacto ou forma  $\alpha$ ) e não há o compartilhamento de faces entre octaedros vizinhos (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). A formação da goethita nos ambientes naturais é favorecida por rochas com menor teor de minerais primários ferromagnesianos, valores de pH mais distantes da neutralidade e temperaturas mais amenas ou maior atividade da água (SCHWERTMANN e MURAD, 1983; SCHWERTMANN et al., 1999; 2004).

A goethita formada a partir do intemperismo de minerais primários ferromagnesianos possui baixa cristalinidade e é rica em defeitos e impurezas estruturais, o que eleva sua reatividade no solo (LIU et al., 2014). Os elevados valores de área superficial específica (ASE) (10 a  $132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) são compatíveis com o tamanho nanométrico das partículas de goethita (STRAUSS et al., 1997). Associada a elevada ASE, a goethita apresenta grupos ferros reativos de superfície, com excesso de carga positiva e negativa em função de variações no pH do meio (AQUINO et al., 2008). Em valores de pH próximo a 8,5 ocorre a igualdade de cargas positivas (CTA) e negativas (CTC) e o mineral encontra-se no ponto de

cargas zero (pHPCZ) (COSTA e BIGHAM, 2009). Valores de pH abaixo desse limite favorecem a protonação dos grupos ferros e a superfície do mineral apresenta o predomínio de cargas positivas (CTA>CTC). Portanto, para valores de pH < 8,5 a goethita apresenta preferência de adsorção de esfera externa (apenas atração eletrostática) de ânions, como o arseniato (FIGURA 1) e valores de pH > 8,5 a adsorção de esfera externa de cátions, como o  $Pb^{2+}$  (FIGURA 2).

De acordo com o princípio da valência de Pauling a carga do cátion central é distribuída uniformemente entre todos os íons coordenados. Para a goethita, a carga do cátion central é  $Fe^{+3}$  e o número de coordenação é seis (coordenação octaédrica), produzindo um valor de valência de títulos ( $v$ ) de +0,5. Admitindo a valência de -2 para o oxigênio e de +1 para o hidrogênio, tem-se as seguintes possibilidades de cargas nos grupos ferros da superfície da goethita;  $-FeOH^{-0,5}$ ,  $-FeOH_2^{+0,5}$ , e  $-FeO^{-1,5}$  (MANGOLD, 2013) (FIGURA 1 e FIGURA 2).

Na adsorção de esfera externa existem camadas de hidratação entre o adsorvente e o adsorvato e especialmente o  $Pb^{2+}$  ou o  $H_2AsO_4^-$  encontram-se na Camada Stern ou na Dupla Camada Difusa, neutralizando as cargas opostas da superfície da goethita.

Os oxiânions (FIGURA 1) e determinados metais pesados (FIGURA 2) hidratados em contato com a superfície hidratada da goethita na Camada Stern podem ser adsorvidos com maior energia e entrar para a região intramicelar das partículas, o que configura uma adsorção por esfera interna. Essa adsorção é mais forte e estável ambientalmente que a esfera externa por envolver a saída de água entre o adsorvente e o adsorvato (BARGAR et al., 1997; OSTERGREN et al., 2000; TRIVEDI; DYER E SPARKS., 2003) e por ser uma ligação química com variado grau de caráter covalente (MEURER, 2006). A adsorção de esfera interna pode ser de cadeia aberta (mononuclear) ou de cadeia fechada (binuclear) de maior estabilidade (FIGURA 1 e FIGURA 2).



A adsorção de esfera interna para cátions e oxiânions é realizada por troca de ligantes da superfície do óxido de Fe. Para o Pb, o ligante a ser trocado é o H que protona o oxigênio do grupo ferrol, de duas formas: 1)  $-\text{FeOH}_2^{+0,5} + \text{Pb}^{2+} = -\text{FeOPb}^{+0,5} + 2\text{H}^+$ ; 2)  $-\text{FeOH}^{-0,5} + \text{Pb}(\text{OH})^+ = -\text{FeOPb}(\text{OH})^{-0,5} + \text{H}^+$ . Essa adsorção é facilitada quando o pH aumenta e a superfície fica mais carregada negativamente (VILLALOBOS e PEREZ-GALLEGOS, 2008). Já para o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a complexação de esfera interna é feita por meio de troca da hidroxila do grupo  $-\text{FeOH}^{-0,5}$  ou da água do grupo  $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$  pelo oxiânion (HIEMSTRA et al., 2007). Essa adsorção é facilitada quando o pH diminui e a superfície fica carregada positivamente (VILLALOBOS e PEREZ-GALLEGOS, 2008). A adsorção de esfera interna de arseniato em goethita é forte e parcialmente irreversível (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996; KLESZCZEWSKA-ZĘBALA et al., 2016).

Um fator importante que determina a adsorção de esfera interna é a eletronegatividade do metal (MEURER, 2006). Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação (caráter covalente) com os átomos de oxigênio do óxido de Fe (valores adimensionais de eletronegatividades entre parênteses):  $\text{Pb} (2,33) > \text{Cu} (2,0) > \text{Ni} (1,91) > \text{Cd} (1,69) > \text{Zn} (1,65)$ . Para um mesmo metal, a forma hidroxilada é adsorvida por esfera interna com maior facilidade que a forma livre (LEE et al., 1998; MARTÍNEZ-VILLEGAS et al., 2004; AHMED et al., 2015):  $\text{PbOH}^+ > \text{Pb}^{2+}$ . O Pb adsorvido à superfície da goethita por esfera interna forma uma estrutura piramidal trigonal (OSTERGREN et al., 2000).

Como hipótese de trabalho, os mecanismos da adsorção de esfera interna de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ocorrem em função do grupo hidroxilado na superfície da goethita, com base nas expectativas de protonação de superfície (função do pH), força de ligação Fe-O e tempo de contato do oxiânion e do  $\text{Pb}^{2+}$  com a superfície hidroxilada: i) a adsorção de esfera interna de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$  será mais intensa na amostra de goethita sem tratamento prévio de purificação e remoção da ferrihidrita, ou seja, a presença do material de baixa cristalinidade irá intensificar as reações; ii) a adsorção de esfera interna de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  será mais intensa no pH 5,0 pela maior presença de grupo ferrol biprotonado ( $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ ), e menor no pH 9,0 pela maior presença de grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ). Para o  $\text{Pb}^{2+}$ , o comportamento será oposto; iii) o maior tempo de contato irá favorecer a passagem do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e do  $\text{Pb}^{2+}$  da camada Stern para a porção intramicelar (adsorção de esfera externa para esfera interna).

Nesse contexto, os objetivos desse trabalho foram avaliar a intensidade da adsorção de esfera interna de arseniato,  $Pb^{2+}$  e  $PbOH^+$  em diferentes condições experimentais (pH 5,0 e 9,0; cristalinidade variada e tempos de contato variados entre adsorvente e adsorvato) em amostras de goethitas sintéticas e estabelecer os mecanismos envolvidos nessas reações. A goethita foi escolhida como adsorvente por ser o óxido de Fe mais abundante nos solos e o As e Pb por serem importantes contaminantes e para representar os grupos de contaminantes inorgânicos aniônico (arseniato) e catiônico ( $Pb^{2+}$  e  $PbOH^+$ ).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 SÍNTESE DA GOETHITA

A goethita foi sintetizada em b quer de 2000 mL, adicionando-se lentamente e sob vigorosa agita o com bastão de vidro, 180 mL de soluço de KOH 3,5 mol L<sup>-1</sup> em 100 mL de soluço de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O volume da mistura foi completado para 2000 mL com água ultrapura (18,2 M .cm a 25 C - Millipore Direct-Q System), novamente sob agita o. A soluço resultante foi deixada em estufa a 70  C durante 72 horas. Decorrido o tempo de incuba o em estufa, a soluço sobrenadante foi descartada para a adi o de 200 mL de  gua Milli-Q para lavagem do produto. O pH da suspensão foi ajustado para 8,5 com o auxílio de soluço de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Logo após esse procedimento, o material foi transferido para tubos de centrífuga e centr fugados sob rota o de 2000 rpm por 10 min, descartando-se a soluço sobrenadante a cada lavagem. Esse procedimento de lavagem foi repetido mais três vezes (SCHWERTZMANN e CORNELL, 1991). Em seguida, o produto foi seco em estufa   40  C por aproximadamente quatro dias.

Posteriormente, as amostras foram maceradas, peneiradas em peneira com malha de 0,02 mm e caracterizadas por difratometria de raios X em aparelho da marca PAN Analytical, modelo X'pert3 Powder, detector Xcelerator Scientific, com radia o CuK . O aparelho foi operado a 40 mA e 40 kV e os difratogramas foram produzidos numa amplitude de varredura de 10 a 60  2 . O amostrador utilizado foi o Spinner e o software de leitura e tratamento de dados o XRD Data Collection Software e High Score Plus (PAN Analytical).

Os ensaios para a determina o da área de superfície específica da goethita+ ferrihidrita foram realizados pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) na temperatura de 60  C utilizando o equipamento NOVA 2000e – Surface Area & Pore Size Analyzer.

### 2.2 PURIFICA O DA AMOSTRA DE GOETHITA SINTÉTICA – EXTRA O DE ÓXIDOS DE FERRO DE BAIXA CRISTALINIDADE

A extra o dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade foi realizada pelo método do oxalato de amônio (OA) na ausência de luz (McKEAGUE, 1978).

Em tubos de centrífuga de polipropileno foram pesados 3,0 g da goethita+ferrihidrita na presença de 75 mL de OA 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH ajustado em 3. Para ajustar o pH usou-se solução de HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>. O balão volumétrico com a solução de OA e os tubos de centrífuga foram protegidos da luz envolvendo-os com papel kraft. Os tubos foram colocados em agitador orbital por 2 h sob rotação de 100 rpm e a suspensão centrifugada a 2000 rpm por 10 min.

Para remover o excesso de sais, após o descarte da solução de OA, as amostras foram lavadas duas vezes com 50 mL de água Milli-Q. Logo após esse procedimento, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por aproximadamente 5 dias, maceradas, passadas em peneira de malha de 0,2 mm e caracterizadas por difratometria de raios X.

Como o principal óxido de Fe de baixa cristalinidade é a ferrihidrita (Fh) Schwertmann et al (2004), a extração com OA resultou em dois conjuntos de amostras, que foram usadas nos experimentos de saturação com H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Pb<sup>2+</sup>; i) Gt – amostra tratada com OA; ii) Gt+Fh – amostra não tratada com OA.

As amostras de Gt também foram caracterizadas por DRX e submetidas ao método BET para determinação da área superficial específica.

### 2.2.1 Saturação das amostras com H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Pb<sup>2+</sup>

Foram escolhidos dois poluentes inorgânicos de alta toxidez ambiental. Outro critério importante foi a natureza iônica diferente das espécies no meio ambiente (As – ânion e Pb – cátion), o que define mecanismos diferentes de adsorção de esfera interna.

As amostras de Gt e Gt+Fh foram saturadas com Pb e As com solução de 20000 mg L<sup>-1</sup> (saturação individual e não competitiva), ou seja, 600 g kg<sup>-1</sup> de amostra. As amostras foram saturadas sob duas condições de pH (5 e 9) e dois ciclos de tempo de saturação (ciclo curto 24 h (cc) e ciclo longo 240 h (cl)).

Em tubos de centrífuga foi pesado separadamente 5,0 g de Gt e Gt+Fh (em duplicata), adicionando-se 150 mL de água Milli-Q e 4,8 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. O mesmo procedimento foi realizado para a saturação com As, adicionando-se 12,85 g de arseniato de sódio heptahidratado (NaHAsO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O). O pH das amostras/soluções foi ajustado para 5,0 com adição de HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e os tubos foram colocados em agitador orbital a uma rotação de 100 rpm por 24 h ciclo

curto (cc), com 20 h de agitação e 4 h de repouso. Para a saturação das amostras a pH 5,0 em ciclo longo (cl) o contato amostras/soluções foi de 10 dias, adotando-se ciclos periódicos de 20 h de agitação em agitador orbital a 100 rpm, seguida de 4 h de repouso.

Para o pH 9,0 foi realizado o mesmo procedimento e o ajuste do pH da mistura amostra/solução também foi feito com adição de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , porém nesse experimento usou-se apenas o ciclo longo de saturação (240 h).

Após o período de saturação foi medido o pH de cada solução e as amostras foram transferidas para membrana de diálise de celulose (Sigma-Aldrich, reference number D9527) (FIGURA 3) a fim de remover o excesso de sal da suspensão. As membranas foram imersas em água Milli-Q, sendo a troca realizada diariamente por 21 dias, até que os teores de As e Pb na água de imersão ficassem abaixo do limite de quantificação (LOQ) As e Pb (0,02 mg  $\text{L}^{-1}$ ) determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, Varian – Modelo 720 ES). Decorrido os 21 dias, transferiu-se os conteúdos das membranas para tubos de centrífuga para concentrar o resíduo de Gt e Gt+Fh. As amostras saturadas foram secas em estufa a 40 °C, peneiradas em malha de 0,2 mm e homogeneizadas.

FIGURA 3 – MEMBRANA DE DIÁLISE UTILIZADA PARA REMOÇÃO EXCESSO DE SAIS DAS AMOSTRAS DE GOETHITA.



FONTE: A autora (2020).

### 2.3 REMOÇÃO DO $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ e $\text{Pb}^{2+}$ ADSORVIDOS POR ESFERA EXTERNA

Para garantir a remoção do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvidos por esfera externa (FIGURAS 1 e 2), as amostras foram submetidas às seguintes extrações sequenciais.

Cerca de 4,0 g de amostras saturadas foram colocadas em tubos de centrífuga de polipropileno na presença de 80 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (ANDRADE et al., 2009). Os tubos foram agitados por 1 h em agitador orbital a 100 rpm. As suspensões dos tubos foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 min. O extrato foi filtrado em filtros de faixa azul (filtração lenta) e os teores de As e Pb foram quantificados por ICP-OES. Esse procedimento de extração repetiu-se mais uma vez, resultando em dois extratos analisados por ICP-OES. Em seguida, as amostras foram duplamente lavadas com 80 mL de água Milli-Q. Após a centrifugação final, as amostras foram levadas à estufa para serem secas a 40°C e as amostras saturadas com Pb foram maceradas e peneiradas em malha de 0,2 mm e acondicionadas para determinação das formas de Pb adsorvidos por esfera interna.

Para as amostras saturadas com Pb no pH 9,0, realizou-se mais duas extrações com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo que na última procedeu-se a redução do pH para 5,0 para a solubilização de precipitado  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . O pH foi ajustado para 5,0 pela adição de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e a suspensão amostra/solução permaneceu por 10 min sob agitação nessa condição de pH. Logo em seguida, o pH da amostra foi novamente ajustado para 9 pela adição de  $\text{NaOH}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . A amostra final foi seca em estufa a 40 °C, peneirada em malha de 0,2 mm e homogeneizada para determinação do Pb adsorvido por esfera interna.

No pH 9,0 tem-se expressiva ocorrência da forma precipitada  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (LINDSAY, 1979), que poderia superestimar os teores de Pb adsorvidos por esfera interna. De acordo com a reação de equilíbrio proposta por Lindsay (1979) (Equação 2), no pH 9,0, a relação  $\text{Pb}(\text{OH})^+/\text{Pb}(\text{OH})_2$  é de 11 vezes, ou seja, mesmo em menor concentração, tem-se a formação de precipitado de Pb. No pH 10,05 ter-se-á a igualdade de concentração entre as espécies  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  e  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .



$$\log K = 10,05$$

Equação 2

Para garantir a remoção total do arseniato adsorvido por esfera externa, após as duas extrações com  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  as amostras também foram submetidas a extração pelo método da resina trocadora de ânions (McKEAN e WARREN, 1996, com adaptações).

Foram feitos 12 retângulos de resina trocadora de ânions (AR103 QDP 434 IONICS INC.), com as dimensões de 8,5 cm por 5 cm ( $42,5 \text{ cm}^2$ ). Os retângulos foram funcionalizados com agitação por 2 h a 100 rpm em agitador orbital com 160 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Logo após essa etapa, a resina foi recuperada com agitação a 100 rpm por 2 h com 160 mL de  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , seguido com a agitação a 100 rpm por 1 h com 160 mL de água ultrapura Milli-Q.

Cerca de 4 g de cada amostra saturada com As foram colocadas em potes de plástico com tampa (em duplicata) na presença de uma tira de resina de  $42,5 \text{ cm}^2$  e 170 mL de água ultrapura Milli-Q. Os potes foram agitados a 100 rpm por 16 h.

Logo após a agitação, as resinas foram recuperadas com o auxílio de uma pinça, lavadas com jatos de água Milli-Q para retirar o excesso de amostra sólida na superfície e colocadas em potes plásticos contendo 170 mL de  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As resinas foram deixadas em repouso nessa solução por 90 min, seguindo-se agitação a 100 rpm por 30 min. Essa etapa teve a finalidade de retirar o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  adsorvidos na resina trocadora de ânion e deixá-los em solução ácida para quantificação dos teores de As adsorvidos por esfera externa por ICP-OES. As amostras foram transferidas para tubos de centrifuga para centrifugação a 2000 rpm por 10 min. O resíduo nos tubos de centrifuga foram secos em estufa a  $40^\circ\text{C}$ , macerado, peneirado em malha de 0,2 mm e acondicionado para determinação das formas de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  adsorvido por esfera interna.

## 2.4 EXTRAÇÃO DE $\text{HAsO}_4^{2-}$ E $\text{Pb}^{2+}$ ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA

Durante as extrações, os seguintes procedimentos foram comuns a todas as etapas: a) todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 M $\Omega$ .cm a  $25^\circ\text{C}$  - Millipore Direct-Q System) e após as extrações a suspensão foi filtrada em

papel de filtragem lenta (Whatman nº 542); b) A determinação dos teores de As e Pb dos extratos filtrados foram quantificados por ICP-OES.

#### 2.4.1 Método $\text{HNO}_3$ 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ em sistema fechado (MELO et al., 2005)

Foram pesadas 0,25 g de cada amostra em tubos de teflon (em triplicata) na presença de 9,0 mL de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os tubos foram hermeticamente fechados e distribuídos em forno de microondas (Mars Xpress 6, CEM), em uma rampa de aquecimento por 5 min e 30 s, quando a temperatura atingiu 100°C. Esta temperatura foi mantida por um período adicional de 4 min 30 s.

#### 2.4.2 Método EPA 3051A ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ – 3:1) (USEPA, 1998)

Cerca de 0,4 g de amostra (quadruplicata) foram transferidas para tubos de teflon na presença de 9,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 3,0 mL de  $\text{HCl}$  concentrado. Os tubos foram selados e mantidos em um forno de microondas (Mars Xpress 6, CEM) em uma rampa de aquecimento por 8 min e 40 s para aumentar a temperatura para 175°C; esta temperatura foi mantida por um período adicional de 4 min e 30 s.

#### 2.4.3 Caracterização por espectroscopia de reflexão total atenuada de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) dos resíduos de saturação com Pb

Para caracterizar as ligações de esfera interna obtidos com a saturação das amostras com Pb utilizou-se a técnica espectroscopia por ATR-FTIR de oito amostras: 1) goethita sintética sem saturação com Pb (usada como referência) - em 2,0 g de Gt+Fh adicionou-se 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q e ajustou-se o pH da suspensão para 5 utilizando  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, a amostra foi centrifugada, seca em estufa a 40 °C, macerada e peneirada em peneira de malha de 0,2 mm. O mesmo procedimento foi repetido com outra porção de Gt+Fh para ajustar o pH para 9,0; 2) Gt+Fh pH 5,0, saturada com Pb pelo ciclo longo e Gt+Fh pH 9, saturada com Pb pelo ciclo longo – essas amostras foram analisadas após a extração do Pb adsorvido por esfera externa com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e após a extração do Pb adsorvido por esfera interna com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e EPA 3051A.

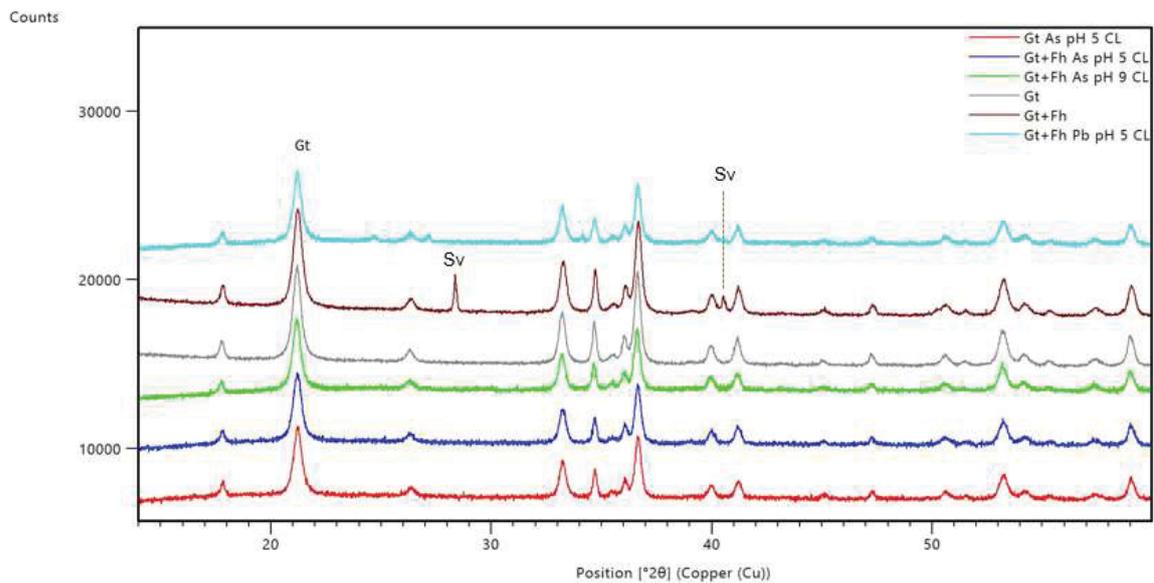
Os espectros de ATR-FTIR foram coletados entre os números de onda de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o acessório ATR em espectrômetro Bruker Invenio® R em uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Todos os espectros coletados e processados em absorvância no software Opus 8.1 e a faixa de número de onda de interesse corrigidos manualmente pelo software Origin® 8.5 na região de 1.000 a 2.000  $\text{cm}^{-1}$  a fim de obter um espectro mais amplo para a identificação das bandas associadas às vibrações características do Pb.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram selecionados oito difratogramas de raios X (FIGURA 4) representativos do conjunto de todas as amostras produzidas no presente estudo. A amostra de Gt (tratada com OA) serviu de padrão para os demais tratamentos, onde se observa a eficiência do processo de síntese do mineral. As difrações da goethita (FIGURA 4) estão de acordo com os padrões apresentados por Jaiswal et al. (2013), Villacis-Garcia et al. (2015) e Mohamed et al. (2017) ( $2\theta$ ): 21,31; 26,39; 33,30; 34,69; 35,57; 36,08; 36,70; 40,04; 41,20; 45,22; 47,33; 50,70; 53,26; 55,43; 57,50. Os tratamentos de saturação com As e Pb em diferentes valores de pH (5 e 9) e tempo de saturação ciclo curto (cc) e ciclo longo (cl) não promoveram a formação de minerais adicionais nas amostras. A única diferença foi a formação de silvita (KCl -  $28,3^\circ$  e  $40,63^\circ$ ) na amostra inicial produzida no processo de síntese (Gt+Fh – sem tratamento com OA), devido a permanência de impurezas de K e Cl na etapa da síntese ( $\text{KOH} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

FIGURA 4 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (RADIAÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DE AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DO CONJUNTO DE TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS NO PRESENTE ESTUDO. COM EXCEÇÃO DOS PICOS DA SILVITA (Sv), TODOS OS DEMAIS SÃO CARACTERÍSTICOS DA GOETHITA DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRI-HIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2020).

Os valores da área superficial específica (ASE) da Gt+Fh e Gt sem saturações e Gt+Fh e Gt pH 5,0 e 9,0 saturadas com As e Pb em ciclo curto e ciclo longo são apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) DAS AMOSTRAS DE GOETHITA.

Amostra	ASE ( $m^2 g^{-1}$ )	
	As	Pb
Gt+Fh	32,9	
Gt	32,6	
Gt+Fh pH 5 cc	45,6	39,6
Gt pH 5 cc	47,7	39,9
Gt+Fh pH 5 cl	46,4	39,9
Gt pH 5 cl	45,2	37,5
Gt+Fh pH 9 cl	46,6	28,2
Gt pH 9 cl	40,1	26,3

FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: Gt+Fh: Goethita + ferridrita; Gt: Goethita – ferridrita; Gt+Fh pH 5 cc: Goethita + ferridrita pH 5 ciclo curto (24h); Gt pH 5 cc: Goethita - ferridrita pH 5 ciclo curto (24h); Gt+Fh pH 5 cl: Goethita + ferridrita pH 5 ciclo longo (240h); Gt pH 5 cl: Goethita - ferridrita pH 5 ciclo longo (240h); Gt+Fh pH 9 cl: Goethita + ferridrita pH 9 ciclo longo (240h); Gt pH 9 cl: Goethita - ferridrita pH 9 ciclo longo (240h).

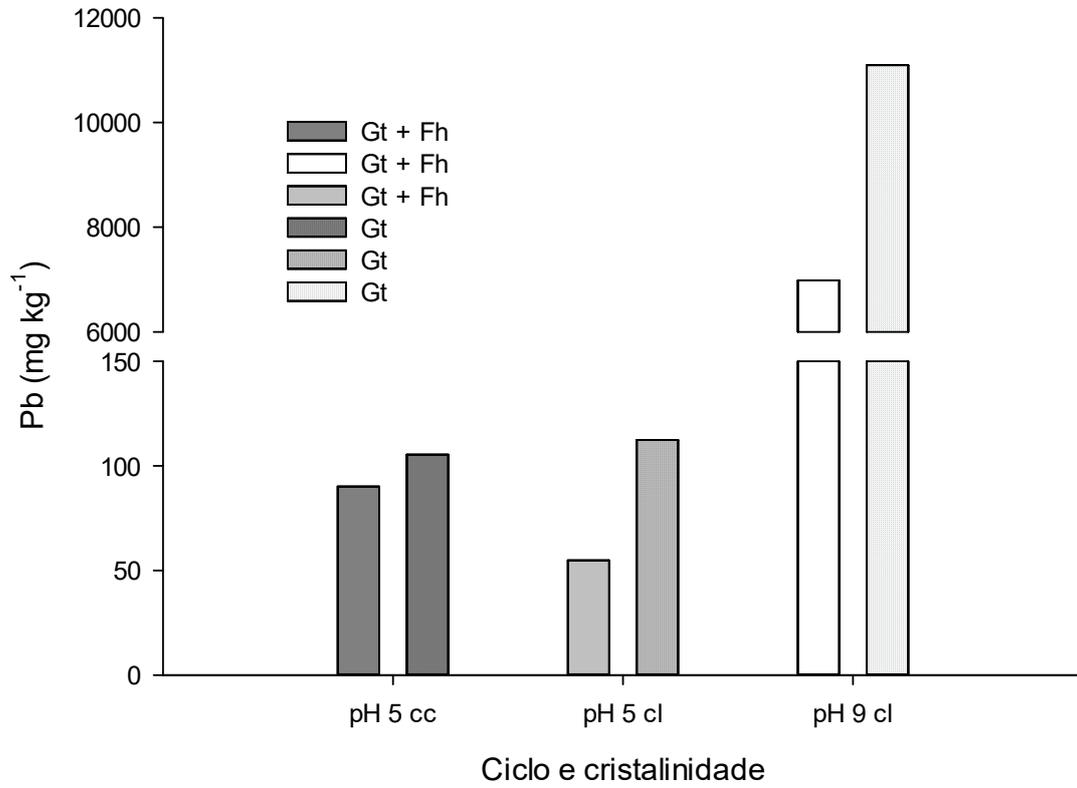
A ASE das amostras de Gt+Fh e Gt (amostra tratada com oxalato de amônio para remoção da ferridrita) foram praticamente iguais, o que sugere a eficiência do processo de síntese de Gt em fase única. Como a Fh apresenta baixa cristalinidade, esperava-se maior ASE da amostra Gt+Fh. Outros autores usaram o mesmo método de síntese da Gt e relataram a inexpressiva formação simultânea de Fh (SCHWERTMANN et al., 1985).

Com exceção das amostras Gt e Gt+Fh saturadas com Pb pH 9,0, em todas as demais os valores da ASE foram superiores às amostras sem saturação com As e Pb (Gt+Fh e Gt). Esse comportamento é indicativo que a adsorção de As e Pb por esfera interna aumentou a área externa da goethita, por ampliação de microvilosidades no relevo da superfície do mineral. O Pb e o As passam do limite da camada de Stern e são incorporados no espaço intramicelar da goethita (FIGURA 1 e FIGURA 2). Esse aumento foi mais expressivo nas amostras saturadas com As. A adsorção de esfera interna do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (FIGURA 1) promove maior aumento da rugosidade da superfície da goethita do que a adsorção de esfera interna do  $\text{Pb}^{2+}$  (FIGURA 2).

### 3.2 ADSORÇÃO DE Pb POR ESFERA EXTERNA

Os teores de Pb adsorvidos por esfera externa na amostra Gt+Fh e Gt pH 5,0 ciclo curto (cc) variaram de 90,1 a 105,7  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. No pH 5,0 ciclo longo (cl) a amplitude de variação foi maior (54,8 a 112,4  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente). Nos dois tratamentos de saturação no pH 9,0, os teores de Pb adsorvido por esfera externa foi muito superior ao pH 5,0, com teor máximo de 11.095,0  $\text{mg kg}^{-1}$  nas amostras de Gt (FIGURA 5). O Pb adsorvido por esfera externa se distribui na camada Stern e na dupla camada difusa da goethita (FIGURA 2).

FIGURA 5 – TEORES DE Pb ADSORVIDO POR ESFERA EXTERNA NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2020).

Em pH ácido ocorre protonação dos grupamentos ferrois (predomínio do grupo  $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ ), o que diminui a adsorção de Pb por esfera externa. Já em pH básico, próximo ao pH<sub>pcz</sub> dos óxidos de Fe (entre 8 e 9), há maior formação de grupos ferrois com uma protonação ( $-\text{FeOH}^{-0,5}$ ) e desprotonados ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ) com cargas negativas, o que intensifica a atração eletrostática do  $\text{Pb}^{2+}$ .

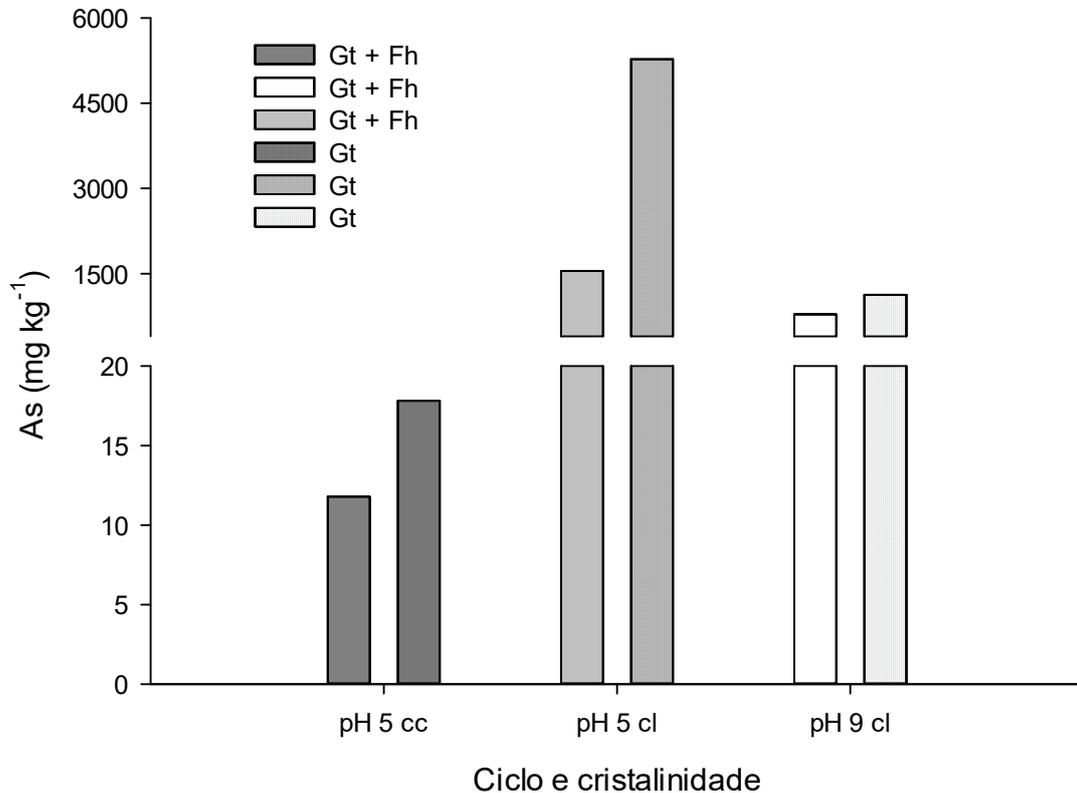
Outro fator relevante é que em pH 5,0 a forma predominante é o  $\text{Pb}^{2+}$  e no pH 9 é o  $\text{PbOH}^+$  (LINDSAY, 1979). Como a relação de adsorção por esfera externa é estequiométrica entre a carga negativa da partícula e a carga positiva do cátion, a mesma CTC no pH 9,0 irá adsorver duas vezes mais Pb ( $\text{PbOH}^+$ ) em relação ao pH 5 ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Essa diferença é detectada na leitura do  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{PbOH}^+$  deslocados do complexo sortivo pelo  $\text{Ca}^{2+}$  por ICP-OES.

### 3.3 ADSORÇÃO DE As POR ESFERA EXTERNA

Os teores de As adsorvidos por esfera externa para os tratamentos Gt+FH e Gt pH 5 ciclo curto (cc) variaram de 11,8 a 17,8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para os mesmos tratamentos no ciclo longo (cl), os teores de As foram 130 a 296 vezes superiores (variação de 1548,8 a 5275,2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente), o que mostra que o tempo de contato ampliou a adsorção de As por esfera externa. A passagem contínua do As da camada Stern (esfera externa) para a região intramicelar (esfera interna) (FIGURA 1) libera potencial elétrico negativo livre na partícula e novos arseniatos são adsorvidos na dupla camada difusa e na camada Stern. Esse processo de renovação de sítios de adsorção não é instantâneo.

Já os teores de As adsorvidos por esfera externa nos dois tratamentos em pH 9 foram bem inferiores em relação ao pH 5 (FIGURA 6). Em pH básico, próximo ao pH<sub>PCZ</sub> dos óxidos de Fe (entre 8 e 9), há maior formação de cargas negativas dependentes de pH nos grupos ferróis, o que amplia a repulsão do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

FIGURA 6 – TEORES DE As ADSORVIDO POR ESFERA EXTERNA NAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2020).

### 3.4 ADSORÇÃO DE As E Pb POR ESFERA INTERNA

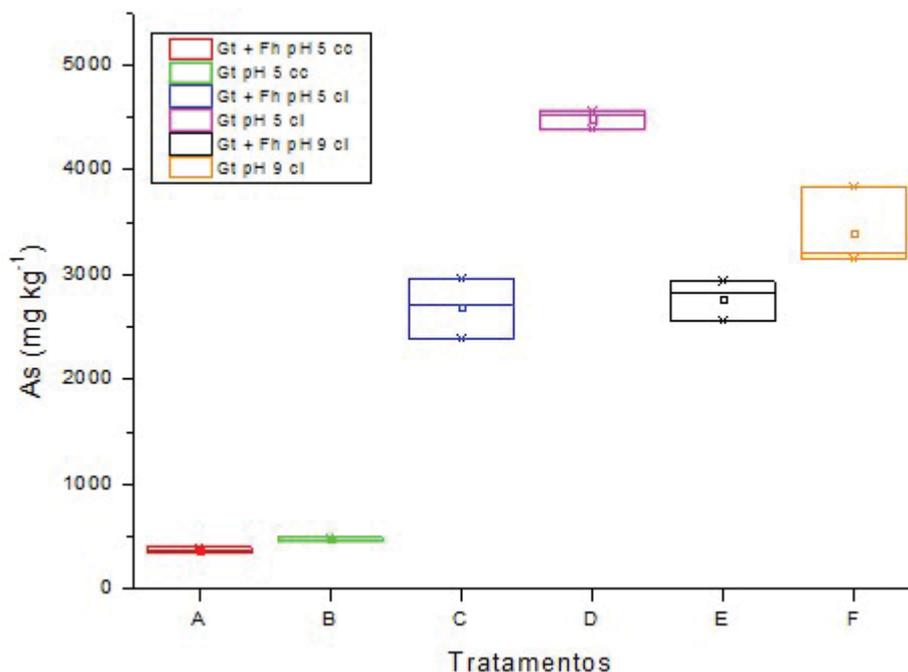
As avaliações do As e Pb adsorvidos por esfera interna na goethita foram feitas com base nas extrações com  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e EPA 3051A (FIGURA 7 e FIGURA 10). O  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em sistema fechado envolve reação de hidrólise, com ataque das camadas mais externas dos minerais do solo (MELO et al., 2016). Já o método EPA 3051A é uma extração de maior energia, com extração total dos óxidos de Fe de amostras de argila (MELO et al., 2016; GUEDES, 2019). Por isso, no presente estudo, os teores de As e Pb pelo método EPA 3051A serão considerados totais.

### 3.4.1 Arsênio

Os teores mais elevados de As pelo  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foram nas amostras Gt pH 5,0 cl, com uma média de  $4492 \text{ mg kg}^{-1}$  (FIGURA 7). No tratamento similar, mas com pH ajustado em 9, os teores de As adsorvido por esfera interna extraídos pelo  $\text{HNO}_3$  reduziu 1,32 vezes (teor médio de  $3399 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

A adsorção de esfera interna para o As é feita por meio da troca de ligantes dos átomos de oxigênio desprotonados do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  ou com o OH dos grupos funcionais na superfície da goethita.

FIGURA 7 – BOX-PLOT DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  DAS AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.

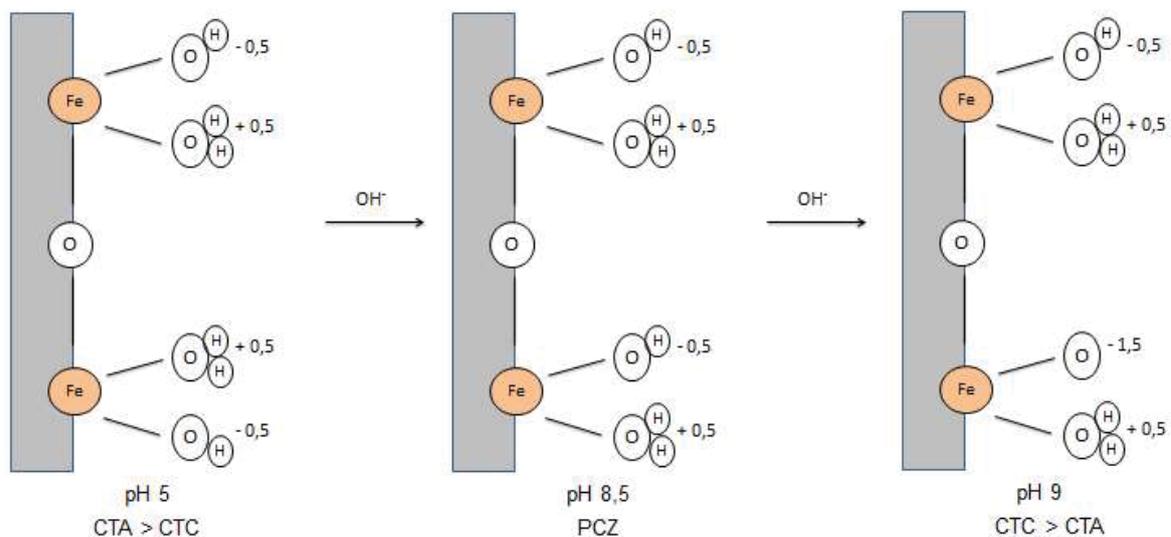


FONTE: A autora (2020).

Em pH ácido predominam as reações de protonação e de formação do grupo  $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$  (FIGURA 8). A ligação dessa hidroxila biprotonada ao Fe apresenta maior caráter iônico, pois o par eletrônico é atraído pelos dois H do grupo  $\text{OH}_2$  e se posiciona mais deslocado em relação ao centro da ligação em direção ao oxigênio (FIGURA 9). A menor atração do H deixa o par eletrônico na ligação  $\text{Fe-OH}$

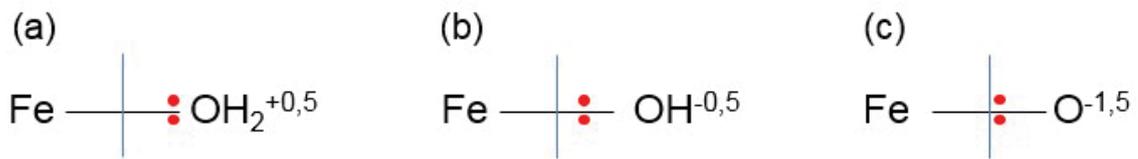
mais ao centro, o que aumenta o caráter covalente da ligação. No outro extremo, tem-se o maior caráter covalente da ligação Fe-O, onde o par eletrônico se aproxima mais do centro da ligação (FIGURA 9). Contudo, nas três situações, o par eletrônico fica deslocado, em diferentes graus, em direção ao oxigênio, pois sua eletronegatividade (3,5) é maior que a eletronegatividade do Fe (1,83). Essa diferença de grupos ferros na superfície da goethita explica a maior adsorção de As por esfera interna no pH 5,0, ou seja, o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  troca com o ligante  $-\text{OH}_2^{+0,5}$  com maior facilidade, pois essa ligação, entre as outras três possibilidades, apresenta maior caráter iônico. Já o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  terá maior dificuldade de ativar a quebra da ligação  $\text{Fe}-\text{OH}^{-0,5}$  para trocar o ligante OH. Essa troca deve ser ainda mais difícil termodinamicamente entre o  $\text{HAsO}_4^{2-}$  e o grupo  $\text{Fe}-\text{O}^{-1,5}$  no pH 9,0. A ordem de labilidade dos grupamentos ferrós possíveis de serem encontrados na superfície da goethita, dependendo do pH do meio, são:  $\text{Fe}-\text{OH}_2^{+0,5} > \text{Fe}-\text{OH}^{-0,5} > \text{Fe}-\text{O}^{-1,5}$ . Essas variações químicas na superfície da goethita em função do pH (FIGURA 8 e FIGURA 9) explicam a menor adsorção de As por esfera interna no pH 9,0 em relação ao pH 5,0 (FIGURA 7). Outro fator que deve ser considerado é a menor ocupação da camada Stern do  $\text{HAsO}_4^{2-}$  em pH 9,0 devido ao excesso de cargas negativas da goethita em pH acima do pHPCZ.

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL NA GOETHITA DE ACORDO COM O pH.



FONTE: A autora (2020).

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSIÇÃO RELATIVA DO PAR ELETRÔNICO COMPARTILHADO NA LIGAÇÃO Fe-O EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE PROTONAÇÃO DO GRUPO FUNCIONAL FERROL DE SUPERFÍCIE.

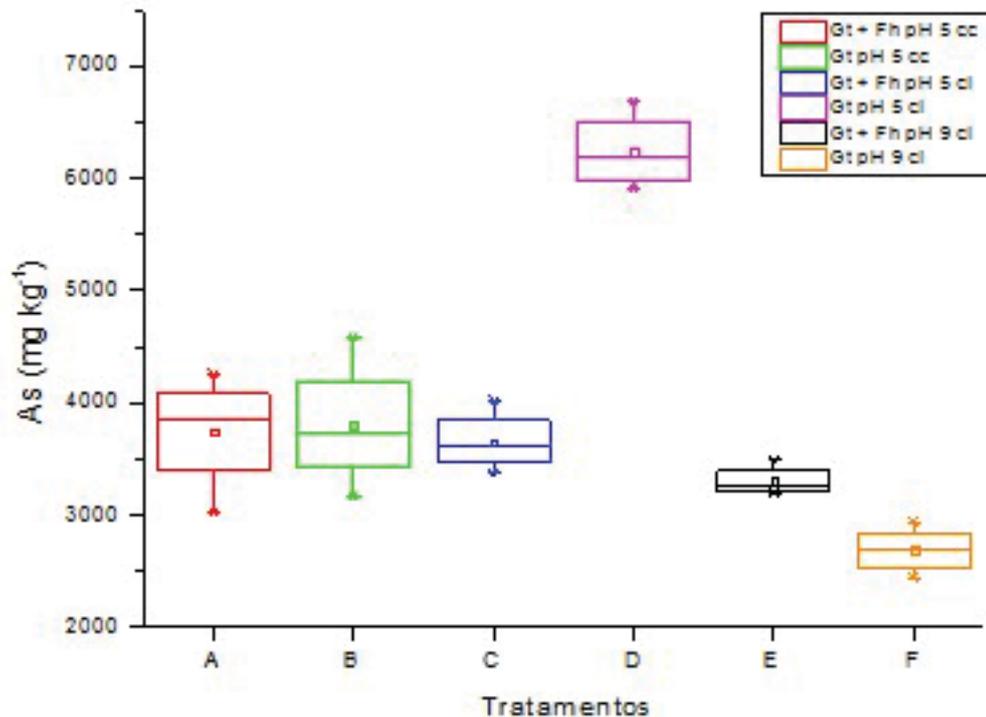


FONTE: A autora (2020).

O maior tempo de contato (ciclo longo *versus* ciclo curto) na saturação da goethita com o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  favoreceu significativamente a eficiência no processo de adsorção de esfera interna. Nos tratamentos Gt+Fh e Gt pH 5, ciclo curto (24h), a adsorção média de As foi de 371 e 477  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente (FIGURA 7). Já nos tratamentos Gt+Fh e Gt pH 5, ciclo longo (240h), os teores médios de As adsorvidos por esfera interna foram 7,2 e 9,4 vezes superiores (2690 e 4492  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente). Na adsorção de esfera externa, os íons  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  se distribuem na camada Stern e na dupla camada difusa (FIGURA 1). Nessa ocupação, os volumes dos íons são considerados e por isso, apenas uma pequena parte do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  pode se acomodar na camada Stern. Apenas esse  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  da Camada Stern em contato com superfície da goethita pode perder a água de hidratação, promover a troca de ligante e fazer ligação de caráter covalente com a superfície da partícula. Depois de liberar esse volume, outro  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  pode entrar na camada Stern para seguir o mesmo procedimento de adsorção de esfera interna. Então, o que deve demandar tempo não é a troca de ligantes e a adsorção por esfera interna, mas o acesso do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  à superfície da partícula.

Comparando os métodos de extração de  $\text{HNO}_3$  1,0  $\text{mol L}^{-1}$  e USEPA 3051A (FIGURA 7 e FIGURA 10), observa-se que os teores de As adsorvidos por esfera interna foram superiores pelo método 3051A (FIGURA 11). Com exceção do tratamento Gt pH 9,0 cl, as relações entre os teores de As-3051A/As- $\text{HNO}_3$  foram todas superiores a 1,0, chegando a 10,0 no tratamento Gt+Fh pH 5 cc.

FIGURA 10 – BOX-PLOT DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRI-HIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.

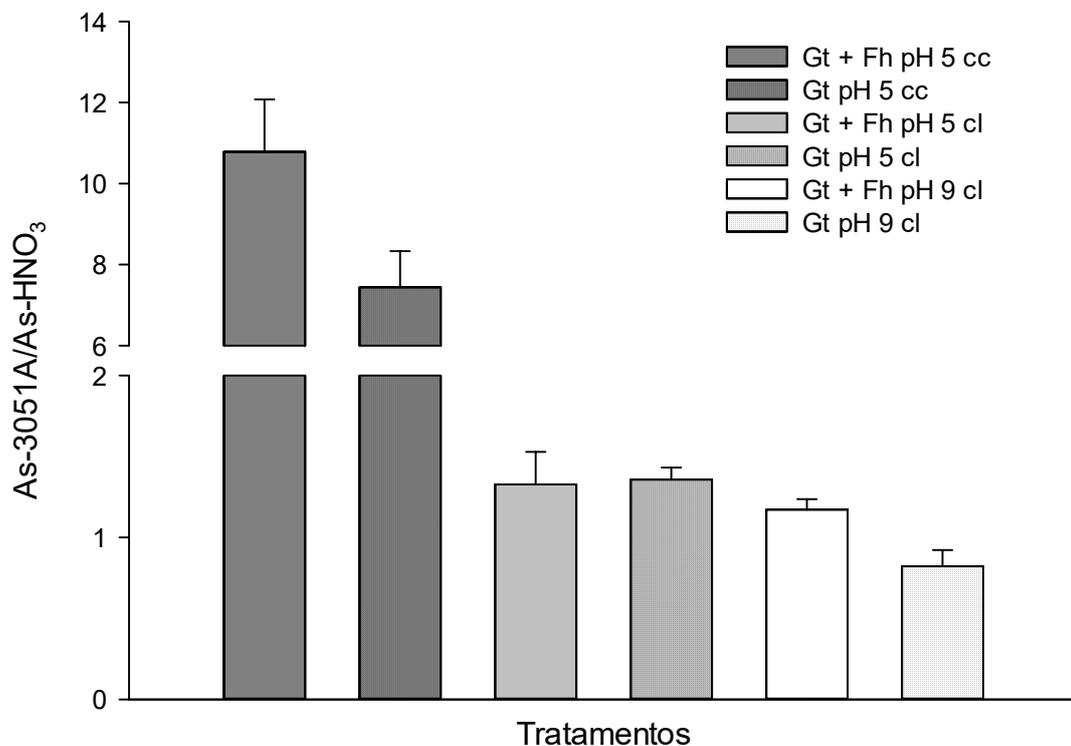


FONTE: A autora (2020).

Comparando as amostras de Gt+Fh e Gt pH 5,0 cc *versus* Gt+Fh e Gt pH 5,0 cl, o ciclo curto apresentou relação maior de As-3051A/As-HNO<sub>3</sub> (FIGURA 11), embora o teor de As adsorvido por esfera interna tenha sido superior no ciclo longo (FIGURA 10). Essa diferença está relacionada com a força de ligação entre o arseniato e a superfície da goethita. No estudo proposto por Stachowicz; Hiemstra; e Riemsdijk., (2006) e Yin et al. (2019) em dois valores de pH (pH 3,5 a 9,5), o complexo dominante do arseniato (adsorção de esfera interna) com a superfície da goethita foi bidentado desprotonado (FIGURA 12a). Sendo assim, embora o ciclo longo tenha adsorvido mais As por esfera interna, pois o tempo de contato favorece a entrada do H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> na camada intra micelar, o fato da superfície estar mais carregada com o complexo desprotonado (FIGURA 12b) gera maior densidade de cargas negativas, que ocasionam a repulsão dos elétrons do complexo bidentado desprotonado, enfraquecendo a ligação do H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/goethita. Esse ambiente de

maior energia livre facilita a maior extração, ciclo longo 240h, pelo método mais brando  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e, conseqüentemente, reduz a relação  $\text{As-3051A/As-HNO}_3$  (FIGURA 11). Já para o ciclo curto de 24h há uma menor adsorção de As por esfera interna, o que implica em menor densidade de cargas negativas na superfície no mineral (FIGURA 12c), o que aumenta a força de ligação entre o complexo bidentado desprotonado e a superfície da goethita (superfície do mineral mais equilibrado em relação às cargas e maior relação  $\text{As-3051A/As-HNO}_3$ ).

FIGURA 11 – RELAÇÃO DOS TEORES DE As ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A E  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

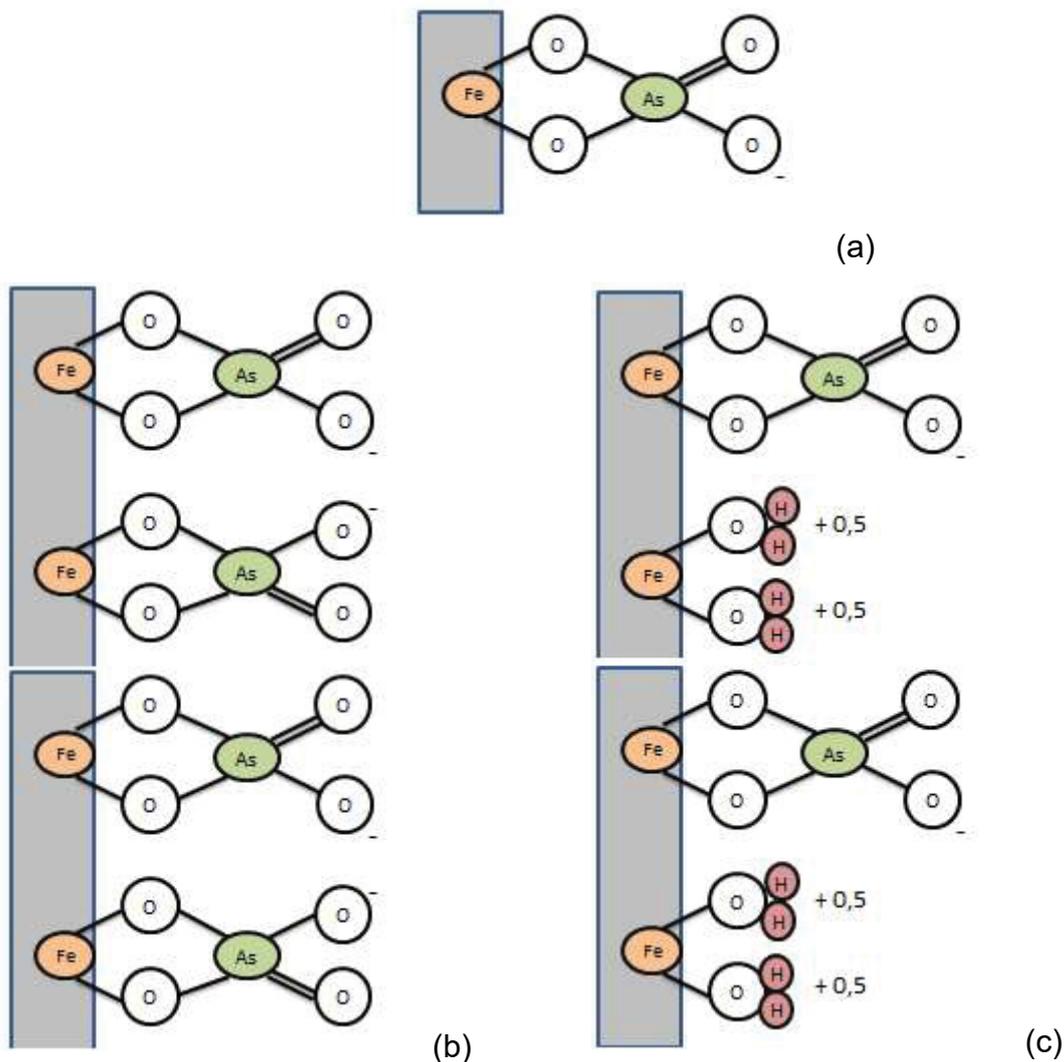


FONTE: A autora (2020).

Comportamento similar ocorreu quando se comparado os tratamentos no ciclo curto. A Gt apresentou teores de As adsorvidos por esfera interna superiores à Gt+Fh, porém a Gt +Fh formou ligação mais forte com a superfície do mineral, tornando sua ruptura mais difícil (relação  $\text{As-3051A/As-HNO}_3$  acima de 10).

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DO ARSENIATO ADSORVIDO POR ESFERA INTERNA BIDENDATO DESPROTONADO (a), SUPERFÍCIE DA GOETHITA MAIS NEGATIVA COM A MAIOR

ADSORÇÃO DO ARSENIATO NO CICLO LONGO (b) E SUPERFÍCIE DA GOETHITA MAIS EQUILIBRADA EM TERMOS DE CARGAS COM A MENOR ADSORÇÃO DO ARSENIATO NO CICLO CURTO(c).



FONTE: A autora (2020).

A adsorção de As por esfera interna na amostra purificada de Gt pH 5,0 cl foi expressivamente superior em relação a amostra Gt+Fh pH 5,0 cl (FIGURA 10). Como hipótese de trabalho esperava-se comportamento oposto, pois a Fh apresenta elevada reatividade por se tratar de um material de baixa cristalinidade com maior área superficial específica. Porém, os dados de ASE (TABELA 1) mostraram que a formação de Fh na síntese da Gt foi inexpressiva: Gt+Fh = 32,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e Gt = 32,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esses dados justificariam apenas igualdade de adsorção de As por esfera interna entre esses dois tratamentos. A maior eficiência da amostra purificada de Gt, possivelmente, se deve a funcionalização dos grupos ferros da goethita pelo oxalato de amônio. O oxalato de amônio pode ter dissolvido alguns octaedros de Fe e ter

transformado o grupo ferrol de superfície  $\text{Fe}_2\text{-OH}$  para  $\text{Fe-OH}$ . A hidroxila ligada a apenas um átomo de Fe é muito mais reativa, o que pode ter ampliado a adsorção de As por esfera interna. O grupo ferrol  $\text{Fe}_2\text{-OH}$  possui menor acidez, ou seja, capacidade de desprotonar e formar carga negativa  $\text{Fe}_2\text{O}^-$ . Essa é a única possibilidade de formação de carga nesse grupo. Já a acidez do  $\text{Fe-OH}$  é maior, além desse grupo formar carga positiva e negativa em função do nível de protonação da hidroxila (FIGURA 8). Já para o ciclo curto para esse mesmo par de comparação (Gt+Fh pH 5,0 *versus* Gt pH 5,0) não houve diferença significativa na adsorção de As por esfera interna (FIGURA 10). Como o tratamento com oxalato foi igual para todas as amostras Gt, possivelmente, no ciclo curto o tempo não foi suficiente para o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  acessar os grupos ferros internos funcionalizados. O crescimento em fileiras duplas na direção (001) da goethita deixa canais livres que atravessam a estrutura do mineral (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

### 3.4.2 Chumbo

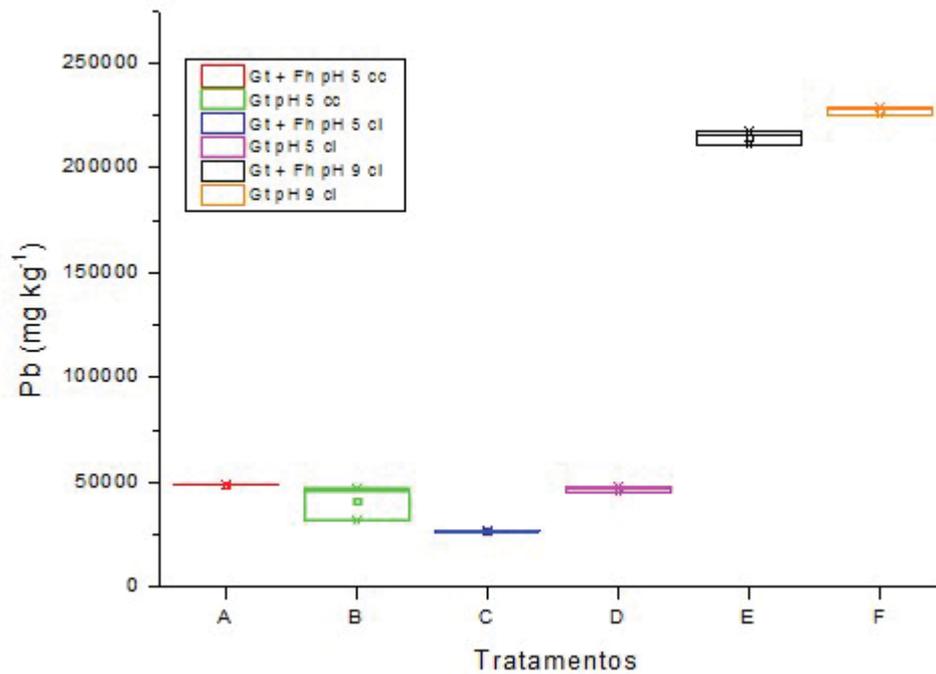
Na extração com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  os teores mais elevados de Pb foram para nas amostras Gt+Fh e Gt pH 9,0 cl, com média de 214663 e 227419 mg  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente (FIGURA 13). Esse nível de adsorção de esfera interna é considerado extremamente alto, comparável aos valores de capacidade máxima de adsorção de Pb (esfera externa + esfera interna) (variação de 163653 a 411327 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) obtido por Poggere et al. (2017) na fração argila+matéria orgânica de solos ornitogênicos da Antártica Marítima. A elevada adsorção de Pb foi intimamente associada a elevada exposição de grupos ferrol e aluminol de materiais de baixa cristalinidade (fração argila composta de 100 a 450 g  $\text{kg}^{-1}$  de materiais de baixa cristalinidade) (Poggere et al., 2017). No presente estudo, os teores de Pb adsorvido por esfera interna foi inferior no pH 5,0 em relação ao pH 9,0: redução de 4,4 vezes para as amostras de Gt+Fh cl e de 5,5 vezes para as amostras de Gt cl (FIGURA 13).

Na adsorção por esfera interna, o Pb da camada Stern pode ser submetido às seguintes reações, dependendo da natureza da superfície da goethita e do valor de pH: 1)  $\text{Pb}^{2+}$  no pH 5,0 e grupo ferrol biprotonado ( $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ ) - haverá a troca de dois  $\text{H}^+$  ligantes com o  $\text{Pb}^{2+}$  ( $-\text{FeOH}_2^{+0,5} + \text{Pb}^{2+} = -\text{FeOPb}^{+0,5} + 2\text{H}^+$ ); 2)  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  no pH 9,0 e grupo ferrol monoprotonado ( $-\text{FeOH}^{0,5}$ ) - haverá a troca de um  $\text{H}^+$  ligante

com o  $\text{Pb(OH)}^+$  ( $-\text{FeOH}^{-0,5} + \text{Pb(OH)}^+ = -\text{FeOPb(OH)}^{-0,5} + \text{H}^+$ ); 3)  $\text{Pb(OH)}^+$  no pH 9,0 e grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ) - não há necessidade de troca de ligante e a simples aproximação do cátion ao grupo ferrol irá viabilizar a adsorção de esfera interna ( $-\text{FeO}^{-1,5} + \text{Pb(OH)}^+ = -\text{FeOPb(OH)}^{-0,5}$ ). Admiti-se que a reação mais favorável termodinamicamente é representada pela situação 3, o que justifica a maior adsorção de Pb por esfera interna no pH 9,0 (FIGURA 13). De maneira análoga, a reação mais desfavorável para viabilizar a adsorção por esfera interna seria a situação 1, onde o  $\text{Pb}^{2+}$  tem que ter energia suficiente para romper a ligação de dois H com o oxigênio. Straws e Sparks (1999) também observou maior adsorção de Pb por esfera interna na goethita em valores de pH superiores a 6.

Diferente do comportamento do As (FIGURA 11), o tempo de contato na saturação da goethita com o Pb não favoreceu significativamente a eficiência no processo de adsorção de esfera interna (FIGURA 13). Possivelmente, o acesso e renovação do  $\text{Pb}^{2+}$  na camada Stern é mais eficiente e a ruptura (troca de ligante) da ligação O-H pelo Pb é mais rápida que a ruptura (troca de ligante) da ligação Fe-OH pelo  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

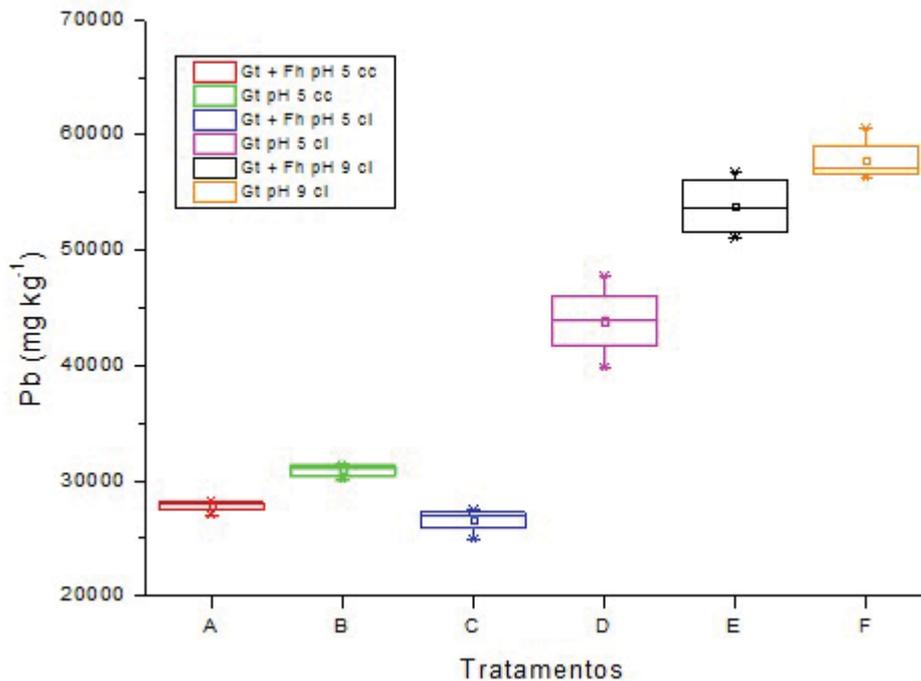
FIGURA 13 – BOX-PLOT DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRI-HIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2020).

De maneira análoga ao  $\text{HNO}_3$ , os dados da extração com USEPA 3051A também mostram maior adsorção de Pb por esfera interna nas amostras com pH 9 (FIGURA 14). O teor máximo de Pb liberado foi no tratamento Gt pH 9 cl (57793 mg  $\text{kg}^{-1}$ ).

FIGURA 14 – BOX-PLOT DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A DAS DIFERENTES AMOSTRAS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS. Gt+Fh pH 5 cc – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO), pH AJUSTADO A 5,0 E SATURAÇÃO POR CICLO CURTO (24 HORAS); Gt – GOETHITA (AMOSTRA TRATADA COM OXALATO DE AMÔNIO); cl – SATURAÇÃO POR CICLO LONGO (240 HORAS); pH AJUSTADO A 5,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2020).

As relações Pb-EPA3051A/Pb-HNO<sub>3</sub> foram todas inferiores a 1, independente do tratamento (FIGURA 15). As menores relações foram observadas para os tratamentos com pH 9,0. A hipótese mais provável para os menores teores de Pb para a extração mais drástica EPA 3051A é a presença do Cl<sup>-</sup> do HCl PA utilizado como reagente na abertura da amostra. Considerando a concentração média do HCl PA = 12,08 mol L<sup>-1</sup>, tem-se uma massa de Cl<sup>-</sup> = 1,29 g no volume de 3 mL de HCl PA adicionado na receita da extração do EPA 3051A. Como o volume após a extração do EPA 3051A foi aferido para 15 mL, resulta em uma concentração de Cl<sup>-</sup> no extrato final de 2,42 mol L<sup>-1</sup>. Tomando a equação de equilíbrio de precipitação de PbCl<sub>2</sub> em solução aquosa (LINDSAY, 1979), tem-se:



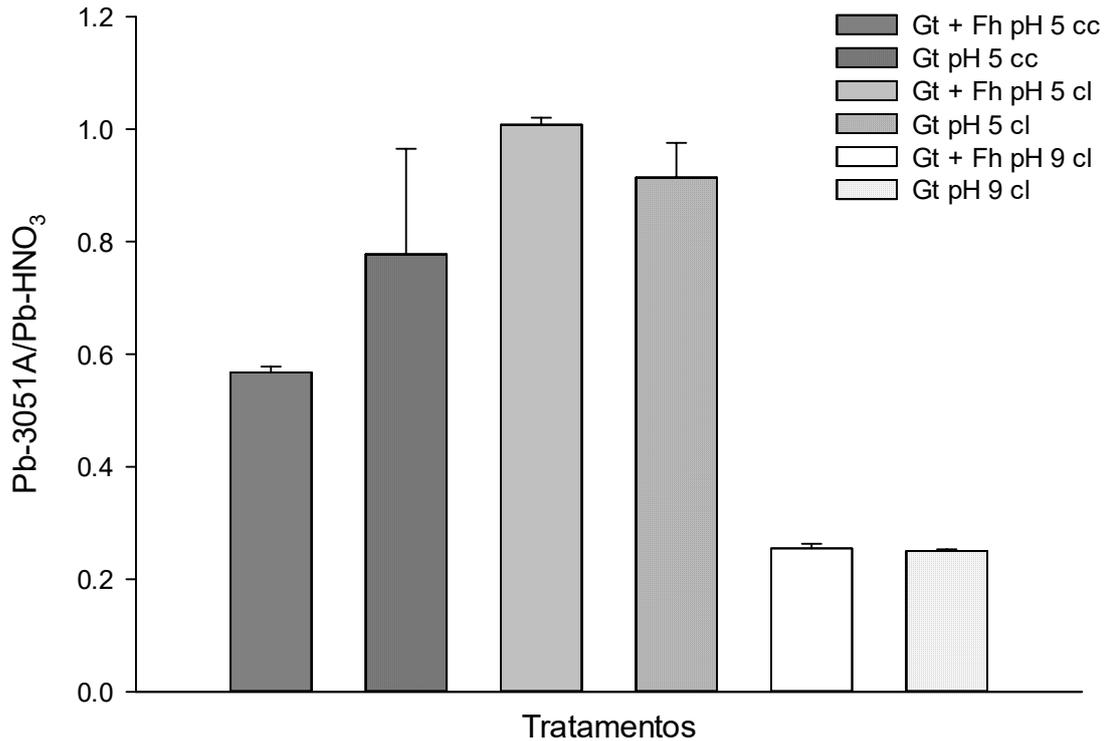
$$\log K^0 = 1,78$$

Equação 3

Aplicando os princípios do log e substituindo a concentração de Cl<sup>-</sup> = 2,42 mol L<sup>-1</sup>, tem-se: (PbCl<sub>2</sub>)/(Pb<sup>2+</sup>) = 350 vezes, ou seja, nessas condições, atividade do PbCl<sub>2</sub> é 350 vezes maior que a atividade do Pb<sup>2+</sup>, o que facilita a formação de cristais de Pb. A solubilidade do PbCl<sub>2</sub> em água é baixo (1,6 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> a 20°C) e para fins práticos ele é considerado insolúvel. Sua constante de solubilidade (Kps) é

$1,64 \times 10^{-5}$ . Visualmente ficou evidente a formação de cristais de  $\text{PbCl}_2$  no resíduo úmido e no resíduo seco do papel de filtro da extração 3051A (FIGURA 16).

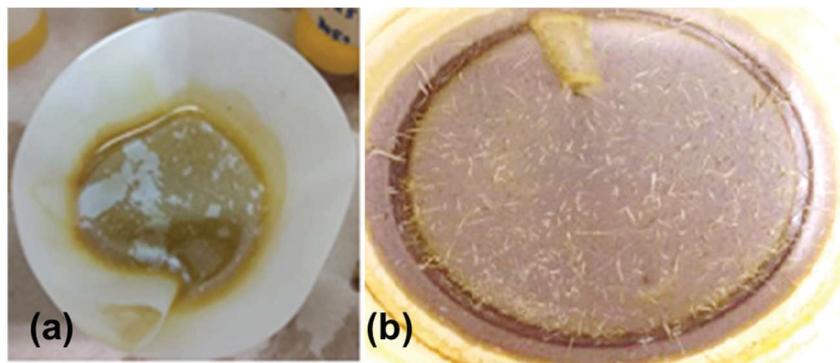
FIGURA 15 – RELAÇÃO DOS TEORES DE Pb ADSORVIDOS POR ESFERA INTERNA EXTRAÍDOS COM USEPA 3051A E  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup>



FONTE: A autora (2020).

Como a adsorção do Pb por esfera interna é maior em pH mais alto, a maior diferença entre os teores de Pb-EPA3051A e Pb-HNO<sub>3</sub> foram para os tratamentos pH 9; a relação Pb-EPA3051A/Pb-HNO<sub>3</sub> foi apenas de 0,25 para os tratamentos Gt+Fh e Gt pH 9,0 cl (FIGURA 15). A condição experimental com pH menor de saturação com Pb não atenderia aos objetivos do presente trabalho, pois objetivava-se grande ocorrência de grupos desprotonados  $-\text{FeO}^{-1,5}$  na superfície da goethita (FIGURA 8). A presença desse grupo ferrol foi fundamental para se estabelecer o modelo de adsorção de esfera interna do As e do Pb. Como alternativa, no presente estudo, optou-se por considerar o Pb adsorvido por esfera interna apenas da extração com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup>. Conforme discutido anteriormente, mesmo sendo uma extração mais branda, o teor de Pb extraído pelo  $\text{HNO}_3$  foi extremamente elevado, atingindo 227419 mg kg<sup>-1</sup> no tratamento Gt pH 9 cl (FIGURA 13).

FIGURA 16 – FORMAÇÃO DE CRISTAIS BRANCOS DE SAL  $PbCl_2$  NO RESÍDUO ÚMIDO (a) E NO RESÍDUO SECO (b) NO PAPEL DE FILTRO DA EXTRAÇÃO EPA 3051A.

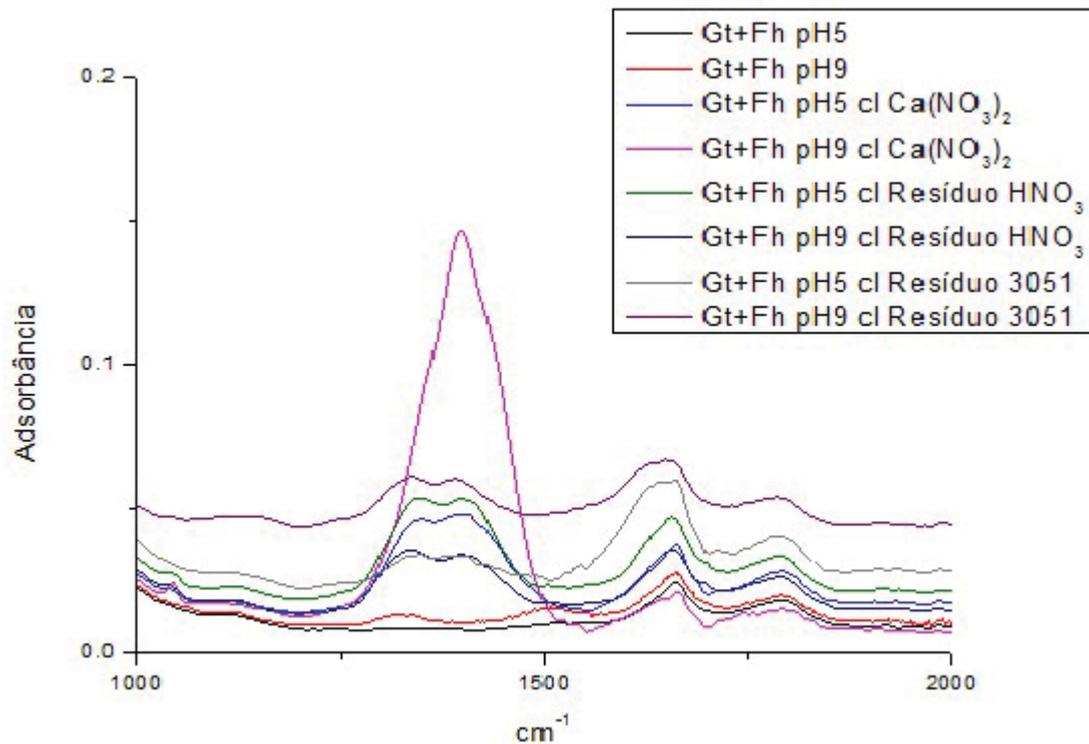


FONTE: A autora (2020).

Os espectros obtidos no ATR-FTIR, obtidos da faixa de 400 a 4.000  $cm^{-1}$ , são apresentados na FIGURA 17. A presença de banda em  $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$  é causada pelas vibrações de alongamento dos átomos de O-H na estrutura -FeOOH (LAKSHMIPATHIRAJ et al., 2006). As bandas a  $\sim 877\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 781\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de flexão de Fe-O-H (XU et al., 2013) e o pico em  $\sim 673\text{ cm}^{-1}$  é devido às vibrações de alongamento Fe-O em -FeOOH (FAN et al., 2016).

O pico característico em  $1400\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao Pb adsorvido por esfera interna (FIGURA 17). Chernyshova e Andreev (1997) e Chernyshova (2002) em trabalho com a galena observarem picos muito próximos em  $1.390$  e  $1.396\text{ cm}^{-1}$  e atribuírem ao  $Pb(OH)_2$ . No presente estudo, cuidados foram tomados para que o Pb precipitado não permanecesse na amostra goethita nos tratamentos com pH 9,0. Na última extração do Pb adsorvido por esfera externa com  $Ca(NO_3)_2$   $0,5\text{ mol L}^{-1}$  (total de quatro extrações), o pH da suspensão goethita/ $Ca(NO_3)_2$  foi reduzido para pH 5,0 por 10 min. Com esse pH, o precipitado de Pb ( $Pb(OH)_2$ ) é solubilizado e a única espécie presente seria o  $Pb^{2+}$  (Lindsay, 1979).

FIGURA 17 – ESPECTROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) PARA AS AMOSTRAS DE GOETHITA ANTES DA SATURAÇÃO COM Pb ( Gt+Fh pH 5; Gt+Fh pH 9 – GOETHITA+FERRIHIDRITA (SEM TRATAMENTO COM OXALATO DE AMÔNIO) E DOS SÓLIDOS APÓS AS EXTRAÇÕES COM:  $Ca(NO_3)_2$   $0,5\text{mol L}^{-1}$  (PÓS  $Ca(NO_3)_2$   $0,5\text{mol L}^{-1}$  pH5 E PÓS  $Ca(NO_3)_2$   $0,5\text{mol L}^{-1}$  pH9);  $HNO_3$   $1\text{mol L}^{-1}$  (RESÍDUO  $HNO_3$  pH5 E RESÍDUO  $HNO_3$  pH9) E USEPA 3051A (RESÍDUO 3051 A pH5 E RESÍDUO 3051A pH9)



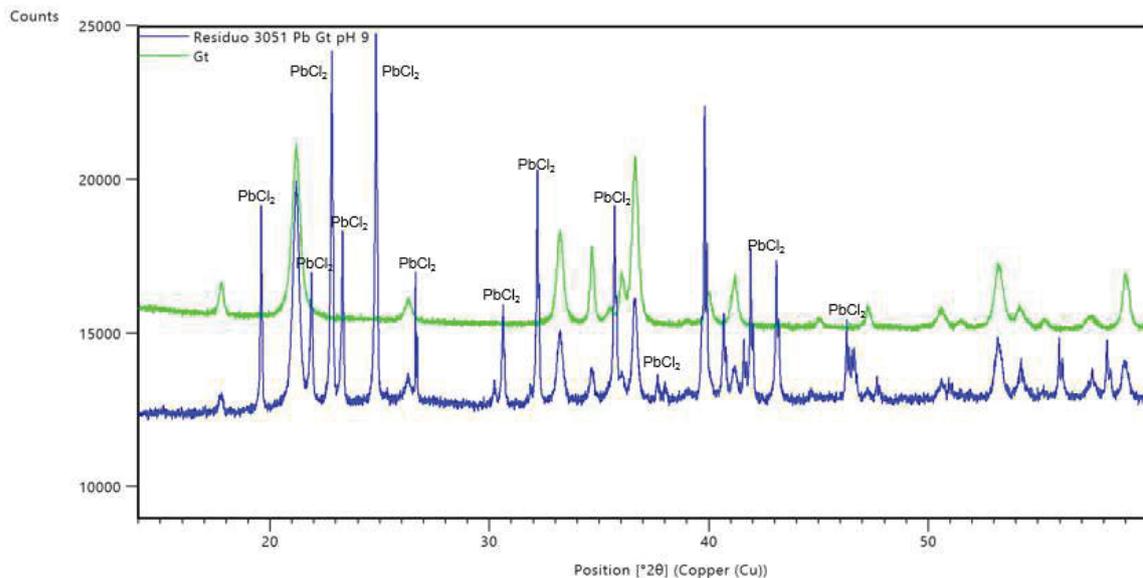
FONTE: A autora (2020).

Se a banda em  $1.400\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 17) fosse em decorrência da presença de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , não haveria pico nesta região em pH 5 - amostra sem Pb por esfera externa (Gt+Fh pH 5,0 cl  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), amostra após extração com  $\text{HNO}_3$  (Gt+Fh pH 5,0 cl resíduo  $\text{HNO}_3$ ) e amostra após extração com 3051A (Gt+Fh pH 5 cl resíduo 3051A). Esse comportamento e a falta de inflexão positiva da curva das amostras sem saturação com Pb (Gt+Fh pH 5 e Gt+Fh pH 9) certificam que a banda em  $1.400\text{ cm}^{-1}$  é devida a adsorção de Pb por esfera interna.

A maior intensidade da banda em  $1.400\text{ cm}^{-1}$  e o segundo maior teor de Pb adsorvido por esfera interna (FIGURA 14) foram observados para o tratamento Gt+Fh pH 9,0 cl (equivale ao tratamento Gt+Fh pH 9,0 cl  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  da FIGURA 17).

Nos difratogramas de raios X (DRX) obtidos para as amostras de Pb em pH 9 observam-se outros picos além dos referentes à goethita (FIGURA 18). A análise no DRX confirmou a presença de  $\text{PbCl}_2$  no resíduo da extração EPA 3051A formado na etapa de abertura da amostra (Pratiwi et al., 2016) ( $2\theta$  – radiação  $\text{CuK}\alpha$ ): 19,62; 22,83; 23,38; 24,84; 30,64; 32,19; 37,70; 38,12; 42,01; 43,18; 46,29 e 47,71.

FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA Gt (GOETHITA PURA) E AMOSTRA DE GOETHITA SATURADA COM Pb Ph 9 (RESÍDUO DA EXTRAÇÃO PELO MÉTODO EPA 3051A), MOSTRANDO A INTENSA OCORRÊNCIA DE PICOS DO MINERAL  $PbCl_2$ .



FONTE: A autora (2020).

### 3.5 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA

#### 3.5.1 Superfície da Goethita

As faces dominantes da goethita natural e sintética são a (110) e a (021) (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). Na face (110) ocorrem oxigênios que são simples, duplamente e triplamente coordenados ao Fe estrutural (OSTERGREN et al., 2000). Na goethita sintética há três tipos diferentes de sítios de oxigênio coordenados triplamente. Como um dos sítios hidroxilado triplamente está “coberto” por um sítio hidroxilado, o próton do sítio “coberto” é estabilizado e permanece protonado mesmo em pHs elevados (acima de pH10) (HIEMSTRA e van RIEMSDIJK, 1989). Esse comportamento não ocorre com o sítio “não coberto”, que em pH elevado é desprotonado.

Para Venema; Hiemstra e Riemsdijk (1997) existem três tipos diferentes de locais de superfície geralmente considerados: coordenado individualmente ( $\equiv FeOH$ ), duplamente ( $\equiv Fe_2OH$ ) e triplamente ( $\equiv Fe_3O$ ). Bargar et al. (1997) determinou que as espécies dominantes nas superfícies de óxidos de ferro são:  $Fe-OH_2^{+0,5}$ ,  $Fe_2-OH^0$ , e  $Fe_3-OH^{+0,5}$ .

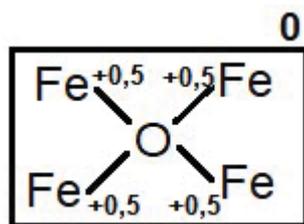
A estrutura da goethita apresenta filas duplas de octaedros preenchidos e vazios alternados ao longo do eixo *c*, com os octaedros compartilhando aresta dentro da corrente dupla e vértice entre elas (FIGURA 19). As diferentes proposições de grupos de superfície na goethita podem ser função do estado de ruptura da superfície considerada. Tomando um modelo tridimensional para a estrutura da goethita (FIGURA 19), pode-se idealizar as seguintes coordenações do oxigênio:

A interno. Oxigênio que liga as fileiras duplas. Esse oxigênio está coordenado com quatro átomos de Fe (pertence, simultaneamente, a quatro octaedros de Fe vizinhos). Pela regra do sistema cristalino de Pauling em 1929 (MAHAN e MYERS, 1995), o cátion central ( $\text{Fe}^{3+}$ ) deve ser neutralizado pelos seis oxigênios coordenados no octaedro, o que remete ao conceito de força de atração eletrostática igual a 0,5 (FAE = carga do cátion central/número de oxigênios coordenados =  $3/6 = 0,5$ ). Para satisfazer a carga -2, o oxigênio A interno deve fazer ligações com quatro átomos de Fe ( $4 \times +0,5 = +2 - (-2) = 0$ );

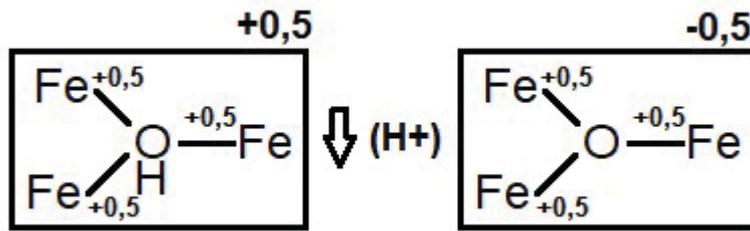
B interno. Oxigênio que liga uma fileira a outra para formar a fileira dupla. Esse oxigênio está coordenado com dois átomos de Fe (pertence, simultaneamente, a dois octaedros de Fe vizinhos):  $2 \times +0,5 = +1$ . O H é responsável por neutralidade a carga residual -1 desse oxigênio.

Portanto, internamente não há sobra de cargas na estrutura da goethita. A formação de cargas dependentes de pH do mineral se verifica nas bordas quebradas do mineral, ou seja, nos pontos de término do crescimento do cristal. Nesses pontos ter-se-á os oxigênios do tipo A e B externos.

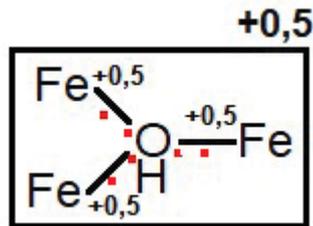
A externo - possibilidade 1. Não há quebra de face e ele continua coordenado a quatro octaedros de Fe. Nessa situação não há possibilidade de formação de carga.



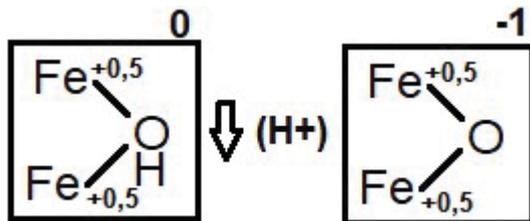
A externo - possibilidade 2. Ocorre quebra de um octaedro de Fe. Esse oxigênio triplamente coordenado terá a seguinte distribuição de carga em função do pH.



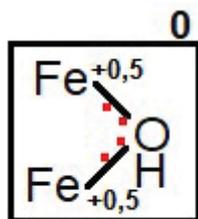
Esse grupo apresenta baixa acidez e muita dificuldade de desprotonação, pois o par eletrônico em Fe-O se posiciona mais próximo ao oxigênio pela maior eletronegatividade desse ânion ( $\chi=3,5$ ) em relação ao Fe ( $\chi=1,8$ ). A proximidade de três pares eletrônicos dificulta a desprotonação oxigênio (saída do  $H^+$ ) e a formação de carga  $-0,5$  nesse grupo, conforme esquema abaixo:



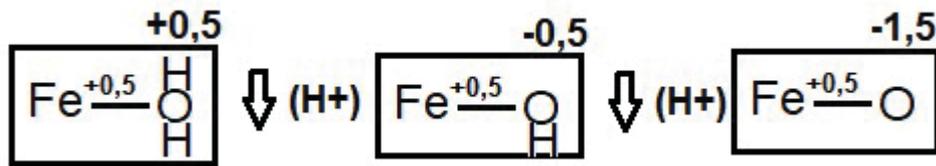
A externo - possibilidade 3. Ocorre quebra de dois octaedros de Fe. Esse oxigênio duplamente coordenado terá a seguinte distribuição de carga em função do pH:



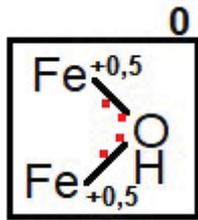
Esse grupo também apresenta baixa acidez e dificuldade de desprotonação. A proximidade de dois pares eletrônicos dificulta a desprotonação do oxigênio (saída do  $H^+$ ) e a formação de carga  $-1,0$  nesse grupo, conforme esquema abaixo:



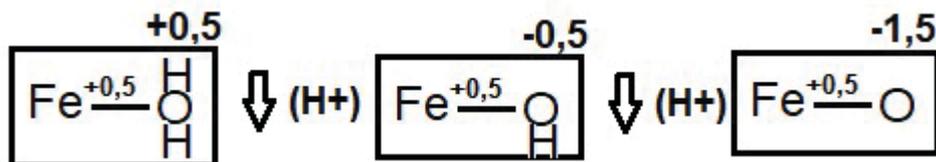
A externo - possibilidade 4. Ocorre quebra de três octaedros de Fe. O grupo OH simplesmente coordenado terá maior acidez. Esse oxigênio simplesmente coordenado terá a seguinte distribuição de carga em função do pH:



B externo - possibilidade 1. Não há quebra de face e ele continua pertencendo a dois octaedros de Fe. Nessa situação haverá a formação de carga caso haja desprotonação do H. Contudo, de forma similar às situações anteriores, esse grupo é de baixa acidez pela proximidade de dois pares eletrônicos das ligações Fe-O mais próximas ao oxigênio, o que dificulta a desprotonação do oxigênio e formação de carga negativa -1,0:



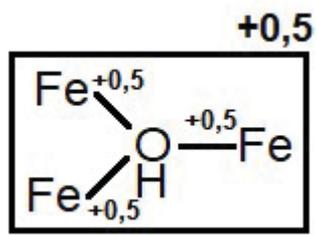
B externo - possibilidade 2. Há quebra de face e oxigênio passa a pertencer a apenas um octaedro de Fe. Nessa situação haverá a seguinte formação de carga em função do pH:



Apesar da menor acidez desse grupo em relação aos grupos silanol e aluminol (esquema abaixo), em condições naturais ocorre a protonação e desprotonação do ferrol e formação de CTA e CTC na goethita.

De forma consolidada, apesar do grande número de configurações Fe-O de superfície na goethita, apenas os grupos ferros abaixo são importantes na formação de carga dependente de pH no mineral. Por esse motivo, a adsorção de As e Pb por esfera interna foi sempre considerada segundo a situação b abaixo (A externo - possibilidade 4 e B externo - possibilidade 2: oxigênio de coordenação simples com o Fe na FIGURA 8).

a)



b)

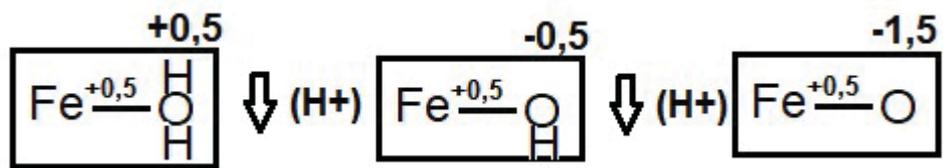
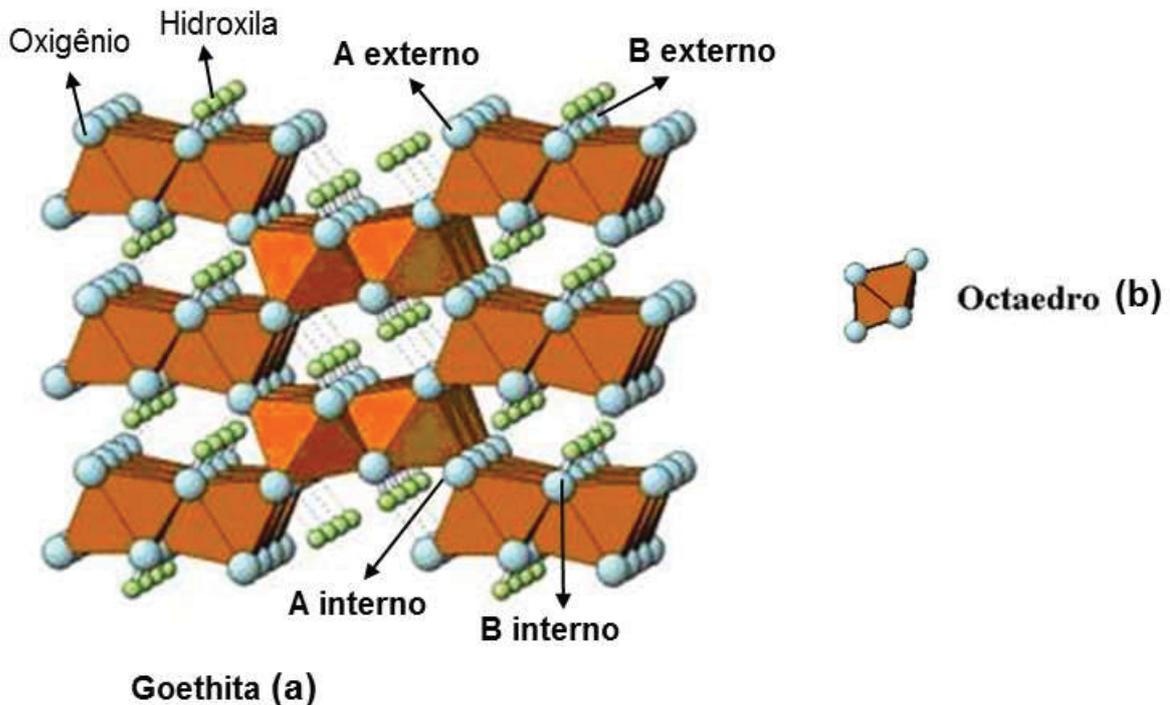


FIGURA 19 – MODELO TRIDIMENSIONAL TEÓRICO E IDEAL DA GOETHITA, MOSTRANDO OS TIPOS DE OXIGÊNIOS COORDENADOS AO Fe NA ESTRUTURA (a) E DETALHE DO OCTAEDRO DE Fe ISOLADO (b).



FONTE: Modificado de BIGHAM et al. (2002).

No pH 5 verifica-se predomínio de grupos  $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$  altamente protonados da superfície da goethita (FIGURA 8), pois esse pH é bem abaixo do pHPCZ desse mineral. O par eletrônico da ligação Fe-O do grupo  $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$  é mais deslocado em direção ao oxigênio (FIGURA 6), o que torna a ligação Fe-OH<sub>2</sub> com maior caráter iônico, mais fraca e mais fácil de ser rompida. Esse maior deslocamento do par eletrônico em direção ao oxigênio é devido a presença de dois prótons, que além de ter alta afinidade por elétrons, apresenta parte da carga positiva do núcleo não neutralizada (sobra de +0,5 por grupo).

Já em pH 9, ligeiramente acima valor próximo ao pHPCZ da goethita (8,5), os grupamentos presentes podem ser:  $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ ,  $\text{Fe-OH}^{-0,5}$  e  $\text{Fe-O}^{-1,5}$  (FIGURA 8). Nesse pH elevado tem-se a ocorrência de grupos ferrol sem protonação ( $\text{Fe-O}^{-1,5}$ ). A ausência de H nesse grupo não exerce força de atração na ligação Fe-O e o par eletrônico se aproxima mais do centro da ligação (FIGURA 6). Essa configuração aumenta o caráter covalente da ligação sendo mais difícil de ser rompida. Contudo, mesmo nessa situação, o par eletrônico ainda se posiciona mais próximo ao

oxigênio pela maior eletronegatividade desse ânion ( $\chi=3,5$ ) em relação ao Fe ( $\chi=1,8$ ).

Portanto, com os dados de eletronegatividade dos três tipos de grupos ferrois, pode-se estabelecer a seguinte sequência de facilidade de formação de adsorção de esfera interna com oxianions ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ):  $\text{Fe-OH}_2^{+0,5} > \text{Fe-OH}^{-0,5} > \text{Fe-O}^{-1,5}$ .

Com relação a adsorção por esfera interna de metais ( $\text{Pb}^{2+}$ ), a sequência dos grupos ferrois se inverte, pois a troca de ligante, nesse caso, é com o  $\text{H}^+$ .

### 3.5.2 Força trocadora do oxianion

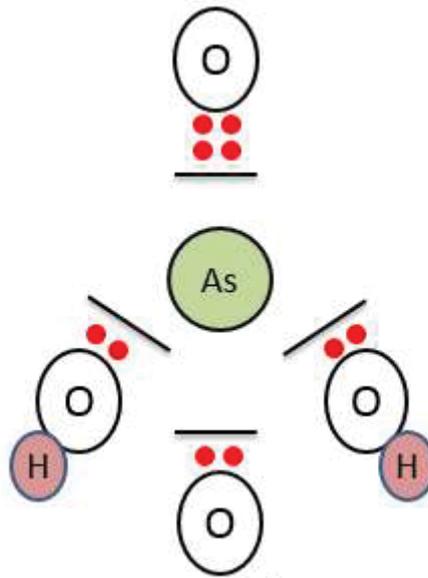
A coordenação do oxianion é definido pelo número de oxigênios coordenados com o cátion central (As) através da relação de raios entre o oxigênio (raio iônico do  $\text{O}^{2-} = 0,132 \text{ nm}$ ) e o arsênio (raio iônico  $\text{As}^{5+} = 0,04 \text{ nm}$ ) (MAHAN e MYERS, 1995; SMITHLLS, 1976). Relações de raios entre 0,125 e 0,255 faz com que o cátion central se estabiliza na coordenação triangular e entre 0,255 e 0,414 na coordenação tetraédrica (MAHAN e MYERS, 1995). A relação O/As é 0,30, ou seja, coordenação tetraédrica (FIGURA 20).

O princípio da adsorção de esfera interna para o oxianion (no presente trabalho  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) é que apresentam densidade de cargas negativas ou potencial de carga negativa suficiente para romper a ligação Fe-O dos grupos ferrois, com liberação do oxigênio protonado ou não. Após essa quebra de ligação, o oxianion se liga diretamente ao Fe da superfície da goethita por compartilhamento de um oxigênio do tetraedro do oxianion. Como citado anteriormente, a eletronegatividade de Pauling é a tendência de atrair elétrons. Pauling determinou na tabela periódica dos elementos que a eletronegatividade diminui de cima para abaixo no grupo e aumenta da esquerda para a direita no período na tabela periódica. Em uma ligação química o grau de caráter iônico de uma ligação varia de acordo com a diferença de eletronegatividade, o que determina a polaridade da ligação. Quando essa diferença é próxima a 3 tem-se uma ligação iônica e a ligação covalente acontece quando essa diferença é zero, ou seja, quando dois átomos iguais compartilham igualmente seus elétrons ( $\Delta\chi=0$ ), ou quando há um compartilhamento desigual de elétrons entre os átomos e a diferença fica em até

1,7. Sendo assim, nesse tipo de ligação química covalente um dos átomos terá maior densidade de carga positiva ( $\delta^+$ ) e o outro, que irá atrair mais fortemente o par de elétrons para si, terá maior densidade de carga negativa ( $\delta^-$ ).

O tipo das ligações covalentes polares pode variar de acordo com a diferença de eletronegatividade, ou seja, as ligações covalentes fracamente polares possuem diferença entre 0,5 e 0,9; ligações moderadamente polares possuem diferença entre maior que 1 e menor que 1,3 e; as ligações altamente polares com possuem diferença entre 1,4 e 1,7. Sendo assim, o oxiânion ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) e ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) possuem diferença de eletronegatividade entre o As ( $\chi=2,0$ ) e O ( $\chi=3,5$ ) de 1,5 e a ligação As-O é então definida como uma ligação covalente altamente polar. Esse deslocamento acentuado dos pares eletrônicos em direção aos oxigênios torna a superfície do tetraedro de As com alta densidade de carga negativa (FIGURA 20) e com elevada capacidade de trocar, principalmente o grupo  $-\text{OH}_2^{+0,5}$  da superfície da goethita para viabilizar a adsorção por esfera interna.

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DA COORDENAÇÃO TETRAÉDRICA DO  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , EVIDENCIANDO O DESLOCAMENTO DOS PARES ELETRÔNICOS DAS LIGAÇÕES AS-O EM DIREÇÃO AO O, O QUE AUMENTA A DENSIDADE DE CARGA NEGATIVA NA SUPERFÍCIE DO TETRAEDRO



FONTE: A autora (2020).

O oxianion mais estudado quanto a adsorção por esfera interna é o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  devido sua grande importância agrônômica e ambiental. O P é um nutriente essencial para as culturas e é frequentemente o mais limitante à produção agrícola. Devido sua baixa mobilidade nos solos, o P também é considerado o principal componente da eutrofização de lagos (SHARPLEY et al., 1994; KRONVANG et al., 2005).

A diferença de eletronegatividade entre o P ( $\chi=2,2$ ) e o O ( $\chi=3,5$ ) é de 1,3, inferior a diferença entre As e O. Essa menor diferença reduz o deslocamento do par eletrônico em direção ao O e torna o tetraedro de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  com menor densidade de carga negativa superficial e com menor força trocadora dos grupos hidroxilados da superfície da goethita em relação ao  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Albuquerque (2020) trabalhou também com amostras de goethita sintética sob condições experimentais idênticas às do presente estudo e encontrou a adsorção máxima de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  por esfera interna de  $2192 \text{ mg kg}^{-1}$  no tratamento Gt pH 5 cl. Já no presente trabalho, o teor de As adsorvido por esfera interna no tratamento Gt pH 5 cl foi de  $6242 \text{ mg kg}^{-1}$  (FIGURA 10), teor 2,8 vezes superior ao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

### 3.5.3 Força trocadora do cátion

A capacidade de troca do ligante  $\text{H}^+$  na ligação O-H dos grupos ferros para viabilizar a adsorção por esfera interna é função da eletronegatividade do cátion. A ruptura e troca do ligante  $\text{H}^+$  é favorecida por metais de alta eletronegatividade, como o Pb. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação (caráter covalente) com os átomos de oxigênio da goethita (valores adimensionais de eletronegatividades entre parênteses): Pb (2,3) > Cu (2,0) > Ni (1,9) > Cd (1,7) > Zn (1,6). Cátions que são nutrientes para as plantas, devido seus baixos valores de eletronegatividade, não são adsorvidos por esfera interna nos minerais: Mg (1,2), Ca (1,0) e K (0,8).

O valor de eletronegatividade do H é de 2,1, o que resulta na diferença de eletronegatividade na ligação O-H dos grupos ferros de 1,4. No caso do Pb, a diferença de eletronegatividade com o O é menor (1,2), o que favorece a troca de ligantes na adsorção por esfera interna.

No pH baixo a ruptura e troca de dois  $\text{H}^+$  pelo  $\text{Pb}^{2+}$  é dificultada pela proximidade do par eletrônico à molécula de água (FIGURA 9). Em pH 5 os íons

$Pb^{+2}$  formam com a superfície da goethita complexos monodentados (ELZINGA, PEAK E SPARKS., 2001).

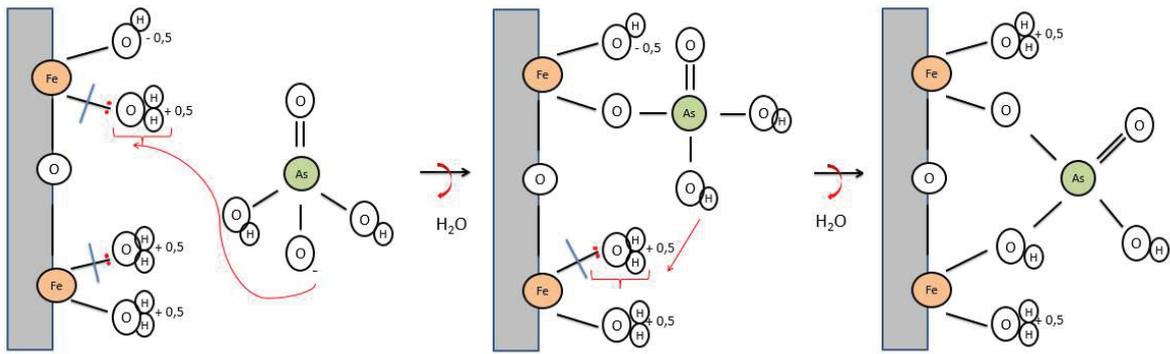
O Pb em pH 9 está na forma  $Pb(OH)^+$  (Lindsay, 1979) e de acordo com a análise apresentada por Bargar, Brow e Parks (1997) e Ostergren et al. (2000), a coordenação dominante do Pb por esfera interna na goethita é como uma pirâmide trigonal com átomos de oxigênio ou íons hidróxidos (ligação binuclear – FIGURA 2).

A troca de ligante  $H^+$  por  $Pb(OH)^+$  é mais facilitada na situação intermediária Fe-OH, onde o par eletrônico se distânciada da hidroxila e torna a ligação O-H mais fácil de ser rompida. A situação mais favorável para viabilizar a adsorção de Pb por esfera interna é no grupo Fe-O<sup>-1,5</sup>, pois não há a necessidade de troca de ligante para formação de ligação covalente Fe-Pb(OH). Em outros termos, para um mesmo metal, a forma hidroxilada  $Pb(OH)^+$  é adsorvida por esfera interna com maior facilidade que a forma livre  $Pb^{2+}$ .

#### 3.5.4 Adsorção de esfera interna do $H_2AsO_4^-$ nos pH 5,0 e 9,0

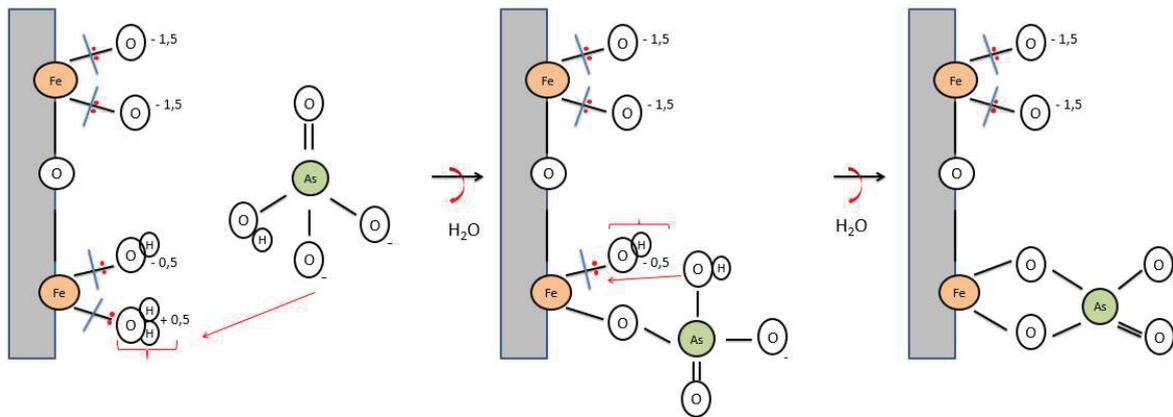
Diante do exposto, a configuração mais favorável para a ocorrência de adsorção de esfera interna será no pH 5,0 para o  $H_2AsO_4^-$  no grupo -Fe-OH<sub>2</sub><sup>+0,5</sup> da goethita e a situação mais desfavorável será pH 9,0 para  $HAsO_4^{2-}$  no grupo -Fe-O<sup>-1,5</sup>. Como modelo da adsorção de esfera interna para esse oxianion, tem-se: i) ocorre tanto em valores de pH ácidos (5,0) como básicos (9,0) nos grupos ferróis -FeOH<sub>2</sub><sup>+0,5</sup> e -FeOH<sup>-0,5</sup>; ii) devido a maior densidade de carga negativa nos grupos ferróis totalmente desprotonado (-Fe-O<sup>-1,5</sup>), a adsorção do  $HAsO_4^{2-}$  por esfera interna será muito limitada. Exemplos dessas premissas de adsorção de esfera interna no pH 5 e 9 são apresentadas para o  $H_2AsO_4^-$  e  $HAsO_4^{2-}$  nas FIGURA 21 e FIGURA 22.

FIGURA 21 – REAÇÕES DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA NOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM As NO pH 5



FONTE: A autora (2020).

FIGURA 22 – REAÇÕES DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM As NO pH 9



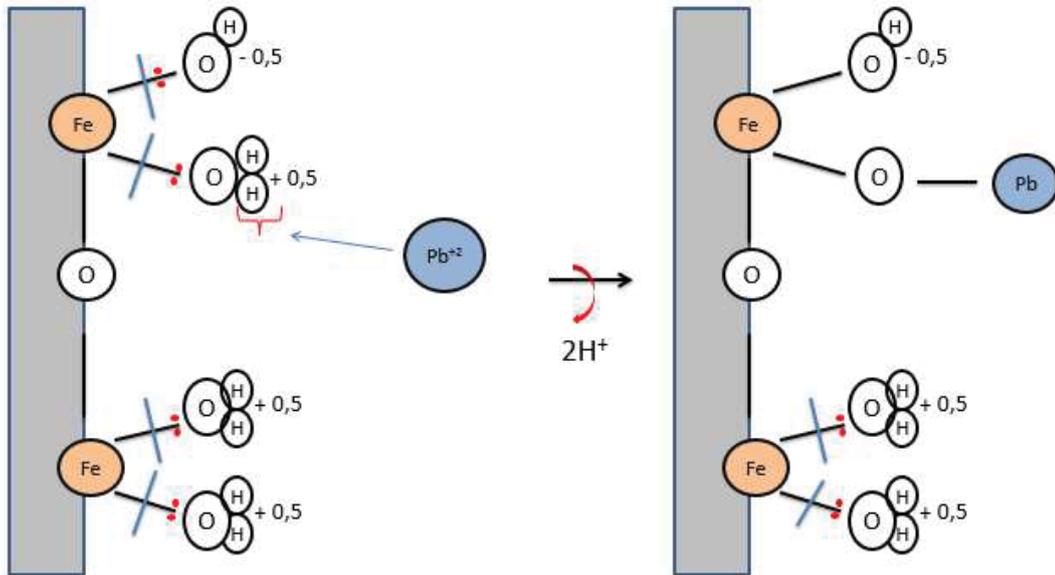
FONTE: A autora (2020).

### 3.5.5 Adsorção de esfera interna do Pb nos pH 5 e 9

A configuração menos favorável para a ocorrência de adsorção de esfera interna será no pH 5,0 para o  $Pb^{2+}$  no grupo  $-Fe-OH_2^{+0,5}$  da goethita e a situação mais favorável será pH 9,0 para o  $PbOH^+$  no grupo  $-Fe-O^{-1,5}$ . Como modelo da adsorção de esfera interna para esse cátion tem-se: i)  $Pb^{2+}$  em pH ácido irá trocar com dois  $H^+$  do grupo  $-Fe-OH_2^{+0,5}$ ; ii) No pH 9,0, a espécie  $PbOH^+$  irá deslocar um  $H^+$  do grupo  $-FeOH^{-0,5}$  ou irá entrar diretamente na região intramiclar no grupo  $-FeO^{-1,5}$ ; iii) a combinação da alta eletronegatividade (2,3) e pequeno raio hidratado (0,40 nm) são fatores que proporcionam ao Pb maior tendência à adsorção por esfera interna (CHRISTOPHI e AXE, 2000; TANSEL e MAGNUSSEN., 2006; JAISWAL et al., 2013). Exemplos dessas premissas de adsorção de esfera interna no pH 5,0 e 9,0 são apresentadas para o Pb nas FIGURA 23 e FIGURA 24.

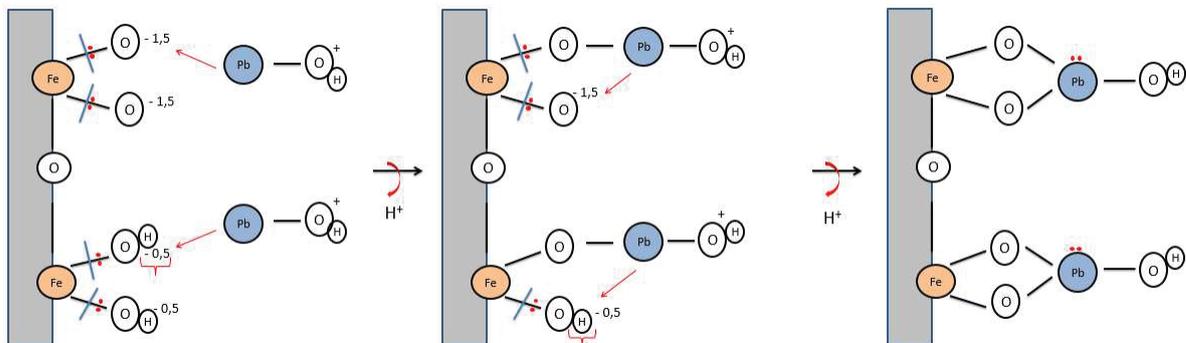


FIGURA 23 – REAÇÕES DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM Pb NO pH 5



FONTE: A autora (2020).

FIGURA 24 REAÇÕES DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DOS TRATAMENTOS DE SATURAÇÃO DE GOETHITA COM Pb NO pH 9



FONTE: A autora (2020).

## 4 CONCLUSÕES

A adsorção de As e Pb por esfera interna em goethita sintética foi mais expressiva no tempo de saturação maior (240h). Em valores menores de pH (5,0) a adsorção de esfera interna do As é maior pelo predomínio de grupo ferrol biprotonado ( $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ ) na superfície da goethita. O par eletrônico da ligação Fe-O desse grupo ferrol é mais deslocado em direção ao oxigênio, o que facilita a ruptura da ligação e a troca do ligante  $\text{OH}_2^{+0,5}$  pelo  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . A troca de ligante mais desfavorável para a adsorção do  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  por esfera interna é no grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ), comum no pH 9,0. A alta adsorção de As por esfera interna é favorecida por sua alta densidade de carga negativa nas bordas do tetraedro  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (força motriz da ruptura do ligante  $\text{OH}^{-0,5}$  e  $\text{OH}_2^{+0,5}$  dos grupos ferros). Embora na saturação pelo ciclo curto (24 h) ocorreu menor adsorção de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  por esfera interna, a ligação formada nessa condição com a superfície da goethita foi mais forte que no ciclo longo.

Para o Pb, a maior adsorção por esfera interna ocorre em pH mais elevado (9,0), com a espécie hidroxilada  $\text{PbOH}^+$ , que perde sua água de hidratação e liga-se diretamente ao oxigênio do grupo ferrol desprotonado ( $-\text{FeO}^{-1,5}$ ). Outra possibilidade é a troca de ligante  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Pb(OH)}^+$  com o  $\text{H}^+$  do grupo ferrol monoprotonado ( $-\text{FeOH}^{-0,5}$ ). Ao contrário do As, a troca de ligante mais desfavorável é do  $\text{Pb}^{2+}$  com o  $\text{OH}_2^{+0,5}$  do grupo ferrol biprotonado ( $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ ). A adsorção do Pb por esfera interna é favorecida pela alta eletronegatividade do Pb.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, I.M.; HELAL, A.A.; EL AZIZ, N.A.; GAMAL, R.; SHAKER, N.O.; HELAL, A.A. Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. **Arabian Journal of Chemistry**, v 12, p.2540-2547, 2019.
- ALONSO, D. L.; LATORRE, S.; CASTILLO, E.; BRANDÃO, P. F. B. Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 272-281, 2014.
- ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. Heavy metals in soils of a lead mining and metallurgy area. II—forms and plant availability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33, 1889–1897, 2009.
- AQUINO, A.J.; TUNEGA, D.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H.; LISCHKA, H. Acid–base properties of a goethite surface model: A theoretical view. **Geochimica et. Cosmochimica Acta**, 72, 3587–3602, 2008.
- BARGAR, J.R., BROWN, G.E. Jr.; PARKS, G.A. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. **Geochimica et. Cosmochimica Acta**, 61, p.2639-2652, 1997.
- BARGAR, J.R., TOWLE, S.N., BROWN, G.E., Jr.; PARKS, G.A. XAFS and Bond-Valence Determination of the Structures and Compositions of Surface Functional Groups and Pb(II) and Co(II) Sorption Products on Single-Crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Colloid and Interface Science**, 185, p. 473–492, 1997.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D.G. Iron Oxides. In: DIXON, J.B; SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002.p.323-366.
- CHERNYSHOVA, I.V. Situ FTIR-Spectroelectrochemical Study of the Anodic Processes on a Galena (PbS) Electrode under Open-Air Conditions in the Absence and Presence of n-Butyl Xanthate, *Langmuir*, 18. P.6962-6968, 2002.
- CHERNYSHOVA, I.V.; ANDRREV, S.I. Spectroscopic study of galena surface

oxidation in aqueous solutions I. Identification of surface species by XPS and ATR/FTIR spectroscopy, *Applied Surface Science*, 108, p. 225-236, 1997.

CHRISTOPHI, C. A.; AXE, L. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite. **Journal of environmental engineering**, 126 (1), p.66-74, 2000.

CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. **VHC**, New York, 1996.

COSTA, A. S. C.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F., editores. *Química e mineralogia do solo. Parte I. Conceitos básicos*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 505-572, 2009.

ELZINGA, E.J.; PEAK, D.; SPARKS, D.L. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 65, 2219-2230, 2001.

FAN, Y.; FU, D.; ZHOU, S.; LU, Y.; ZHAO, X.; JIN, W.; ZHAO, Y. Facile synthesis of goethite anchored regenerated graphene oxide nanocomposite and its application in the removal of fluoride from drinking water. **Desalination and Water Treatment**, 57, 28393–28404, 2016.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Amsterdam, Netherlands, 1997.

GUEDES, L.G. Ressorção de elementos (Pb, Cu, Ba, As e P) em materiais amorfos neoformados nas extrações EPA 3051A e água régia. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2019.

GUPTA, V. K., NAYAK, A., AGARWAL, S., DOBHAL, R., UNİYAL, D. P., SINGH, P. Arsenic speciation analysis and remediation techniques in drinking water. **Desalination and Water Treatment**, 40(1–3), p. 231–243, 2012.

HIEMSTRA, T.; DE WIT, J.C.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach II. Application to Various Important (Hydr) oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 133, p.105–117 1989.

HIEMSTRA, T., RIETRA, R.P.J.J., VAN RIEMSDIJK, W.H. Surface complexation of

selenite on goethite: MO/DFT geometry and charge distribution. **Croatica Chemica Acta**, 80, p.313-324, 2007.

HUANG, J.; YUAN, F.; ZENG, G.; LI, X.; GU Y.; SHI, L.; LIU, W.; SHI, Y. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. **Chemosphere**, Apr 173 199-206, 2017.

JAISWAL, A.; BANERJEE, S.; MANI, R.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1, P.281–289, 2013.

KRONVANG, B.; BECHMANN, M.; LUNDEKVAM, H.; BEHRENDT, H.; RUBAEK, G.H.; SCHOUMANS, O.F.; SYVERSEN, N.; ANDERSEN, H.E.; HOFFMANN, C.C. Phosphorus losses from agricultural areas in river basins: Effects and uncertainties of targeted mitigation measures. **Journal of Environmental Quality**, 34, p.2129–2144, 2005.

KLESZCZEWSKA-ZĘBALA, A.; MANECKI, M.; BAJDA, T.; RAKOVAN, J.; BORKIEWICZ, O.J. Mimetite Formation from Goethite-Adsorbed Ions. **Microscopy and Microanalysis**, Vol.22(3), pp.698-705, 2016.

LAKSHMIPATHIRAJ, P.; NARASIMHAN, B.R.V.; PRABHAKAR, S.; BHASKAR RAJU, G. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. **Journal Hazard Mater**, 136, 281–287, 2006.

LANGMUIR, D. Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 1997.

LEE, S.Z.; CHANG, L.; YANG, H.H.; CHEN, C.M.; LIU, M.C. Adsorption characteristics of lead onto soils. **Journal Hazard Mater**, 63:37–49, 1998.

LINDSAY, W.L. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R.L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, 103, p.1–11, 2014.

LIU, H.; LU, X.; LI, M.; ZHANG, L.; PAN, C.; ZHANG, R.; LI, J.; XIANG, W. Structural Incorporation of Manganese into Goethite and Its Enhancement of Pb(II) Adsorption

**Environmental Science & Technology**, 52, 4719–4727, 2018.

MANGOLD, J.E. Predicting Ion Adsorption onto the Iron Hydroxide Mineral Goethite in Single and Multi-Solute Systems. Dissertation of University of Texas at Austin, 2013.

MAHAN, B.M.; MYERS, R.J. Química um curso universitário, 4ª ed.; Edgar Blucher: São Paulo, 1995.

MARTÍNEZ-VILLEGAS, N.; FLORES-VÉLEZ, L.M.; DOMÍNGUEZ, O. Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in México. **Chemosphere** 57:1537–1542, 2004.

MARTINEZ, R.J.; BEAZLEY, M.; SOBECKY, P.A. Phosphate-Mediated Remediation of Metals and Radionuclides. **Advances in Ecology**, p.1-14, 2014.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994.

MCKEAGUE, J.A. Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis. 2nd Edition, Canadian Society of Soil Science, Ottawa, p. 212, 1978.

MELO, V.F.; RIBEIRO, A.N.; MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos mineirais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29, p. 533-545, 2005.

MELO, V.F.; BATISTA, A.H.; GILKES, R.J.; RATE, A.W. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring Assess**, 188:668, 2016.

MEURER, E.J., ed. Fundamentos de química do solo. 3.ed. Porto Alegre, Evangraf, p.285, 2006.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 142(1–2), 1–53, 2007.

MOHAMED, R.; EL-MAGHRABI, H.H.; RIAD, M.; MIKHAIL, S. Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics

adsorption data. **Journal of Water Process Engineering**, 16, P.212-222, 2017.

OSTERGREN, J.D., TRAINOR, P.T.; BARGAR, J.R.; BROWN, G.E. Jr.; PARKS, G.A. Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite ( $\alpha$ -FeOOH) I. Carbonate. **Journal of Colloid and Interface Science**, 225, p.466-482, 2000.

PINHEY, J.T. Organolead (IV) Triacetates in Organic Synthesis. *Pure Appl. Chem*, 68, 819–824, 1996.

PFEIFER, H.R.; HAUSSERMANN, A.; LAVANCHY, J.C.; HALTER, W. 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.

POGGERE, G.C; MELO, V.F; CURI, N; SCHAEFER, C.E.G.R; FRANCELINO, M.R. Adsorption and desorption of lead by low-crystallinity colloids of Antarctic soils. **Applied Clay Science**, 2017.

PRATIWI, P.; RAHMI, G.N.; AIMON, A.H.; ISKANDAR, F.; ABDULLAH, M.; NURYADIN, B.W. Preliminary Study on Synthesis of Organolead Halide with Lead Derived from Solder Wire. **Journal of Physics**, 739, 2016.

ROSAS-CASTOR, J.M.; GUZMÁN-MAR, J.L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; GARZAGONZÁLEZ, M.T.; HINOJOSA-REYES, L. Arsenic accumulation in maizecrop (Zeamays): A review. **Science of the Total Environment**, v. 488-489, p. 176-187, 2014.

ROY, M.; GIRI, A.K.; DUTTA, S.; MUKHERJEE, P. Integrated phytobial remediation forsustainable management of arsenic in soil and water. **Environment International**, v.75, p. 180-198, 2015.

SINGH, R.; SINGH, S.; PARIHAR, P.; SINGH, V. P.; PRASAD, S. M. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 112, p. 247–270, 2015.

SOUZA, C.; CAMPOS, M.L.; REICHERT, G.; MOURA, C.N. Teores de Arsênio em solos de três regiões do estado de Santa Catarina. **Revista Ambiente Água**, 11 n. 1, 2016.

STRAUSS, R., BRUMMER, G.W., BARROW, N.J. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. **European Journal of Soil Science**, 48,101–114, 1997.

SAADA, A. BREEZE, D.; CROUZET, C. CORNU, S.; BARANGER, P. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acids complexes: role of humic acid nitrogen groups. **Chemosphere**, 51, n. 8, p. 757-763, 2003.

SHARPLEY, A.N.; CHAPRA, S.C.; WEDEPOHL, R.; SIMS, J.T.; DANIEL, T.C.; REDDY, K.R. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters - issues and options. **Journal of Environmental Quality**, 23, p.437-451, 1994.

STACHOWICZ, M., HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK W. Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. **Journal of Colloid and Interface Science**, 302, 62–75, 2006.

SCHWERTMANN, U., MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**, 31, 277–284, 1983.

SCHWERTMANN, U., FRIEDL, J., STANJEK, H. From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 209, 215–223, 1999.

SCHWERTMANN, U., STANJEK, H., BECHER, H.H. Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25 degrees **Clays and Clay Minerals** 39, 433–438, 2004.

SCHWERTMANN, U., CORNELL, R., Iron Oxides in the Laboratory. **VHC**, New York, 1991.

SCHWERTMANN U., CAMBIER P., MURAD E. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays and Clay Minerals**, 33, 369–378, 1985.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, p.379-438, 1989.

SMITHELLS, C.J. Metals Reference Book, Boston, Butterworths, 1976.

STRAWN, D. G.; SPARKS, D. L. J. The Use of XAFS to Distinguish between Inner-

and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 216, p.257-269, 1999.

TARVAINEN, T.; ALBANESE, S.; BIRKE, M.; PONAVID, M.; REIMANN, C. Arsenic in agricultural and grazing land soils of Europe. **Applied Geochemistry**, v. 28, p.2-10, 2013.

TANSEL, T.; MAGNUSSEN, O.M. Video STM Studies of Adsorbate Diffusion at Electrochemical Interfaces. **Physical Review Letters**, 96, 2006.

TRIVEDI, P.; DYER, J.A.; SPARKS, D.L. Lead sorption onto ferrihydrite. A macroscopic and spectroscopic assessment. **Environmental Science & Technology**, 37, p.908-914, 2003.

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.

VILLALOBOS, M.; PEREZ-GALLEGOS, A. Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead (II) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, 326, p.307-323, 2008.

VILLACIS-GARCIA, M.; UGALDE-ARZATE, M.; VACA-ESCOBAR, K. VILLALOBOS, M.; ZANELLA, R.; VILLEGAS, N.M. Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. **Sociedad Geológica Mexicana**, 67, p.433-446, 2015.

VENEMA, P.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Interaction of Cadmium with Phosphate on Goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 192, p.94-103, 1997.

XU, H.; HU, Z.; LU, A.; HU, Y.; LI, L.; YANG, Y.; ZHANG, Z.; WU, H. Synthesis and super capacitance of goethite/reduced graphene oxide for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, 141, 310–317, 2013.

WUANA, R.; OKIEMEN, F.E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **International Scholarly Research Network**, p. 20, 2011.

WANG, X.; WANG, L.; WANG, Y.; TAN, R.; KE, X.; ZHOU, X.; GENG, J.; HOU, H.; ZHOU, M. Calcium Sulfate Hemihydrate Whiskers Obtained from Flue Gas Desulfurization Gypsum and Used for the Adsorption Removal of Lead. **Crystals**, 7, 270, 2017.

YIN, Z.; LUTZENKIRCHEN, J.; FINCK, N.; CELARIES, N.; DARDENNE, K.; HANSEN, H.C.B. Adsorption of arsenic(V) onto single sheet iron oxide: X-ray absorption fine structure and surface complexation, **Journal of Colloid and Interface Science**, 554, p.433–443, 2019.