



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SAUL RAMOS DE OLIVEIRA**

**TRANSFORMAÇÃO DE FASES E ESTABILIDADE DE ARSÊNIO (As) CO-  
PRECIPITADO COM (HIDR)ÓXIDOS DE Fe E Al**

**AREIA**  
**2024**

**SAUL RAMOS DE OLIVEIRA**

**TRANSFORMAÇÃO DE FASES E ESTABILIDADE DE ARSÊNIO (As) CO-  
PRECIPITADO COM (HIDR)ÓXIDOS DE Fe E Al**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Solos em Ecossistemas Agrícolas e Naturais.

**Orientador:** Prof. Dr. Raphael Moreira Beirigo

**Coorientador:** Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello

**AREIA  
2024**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

O48t Oliveira, Saul Ramos de.  
Transformação de fases e estabilidade de arsênio  
(As) coprecipitado com(hidr)óxidos de Fe eAl / Saul  
Ramos de Oliveira. - Areia: UFPB/CCA, 2024.  
87 f.

Orientação: Raphael Moreira Beirigo.  
Coorientação: Jaime Wilson Vargas de Mello.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCA.

1. Ciência do Solo. 2.Barreiras geoquímicas. 3.  
Bioacessibilidade. 4. Contaminação ambiental. I.  
Beirigo, Raphael Moreira. II. Mello, Jaime Wilson  
Vargas de. III. Título.

UFPB/CCA-AREIA

CDU 631.4(043.2)

**SAUL RAMOS DE OLIVEIRA**

**TRANSFORMAÇÃO DE FASES E ESTABILIDADE DE ARSÊNIO (As) CO-  
PRECIPITADO COM (HIDR)ÓXIDOS DE Fe E Al**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Solos em Ecossistemas Agrícolas e Naturais.

Aprovado em: 30/05/2023

**BANCA EXAMINADORA**

*Raphael M Beirigo*

---

Prof. Dr. Raphael Moreira Beirigo  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

*Flávio Pereira de Oliveira*

---

Prof. Dr. Flávio Pereira de Oliveira  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

*M Campos*

---

Prof. Dr. Milton César Costa Campos  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

*Letícia Moro*

---

Pesquisadora Dra. Letícia Moro  
Instituto Nacional do Semiárido - INSA

*Rodrigo Santana Macedo*

---

Pesquisador Dr. Rodrigo Santana Macedo  
Instituto Nacional do Semiárido – INSA

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

Saul Ramos de Oliveira, Filho de José Ramos filho e de Rosa de Fátima da Silva Oliveira, nasceu no dia 26 Setembro de 1987, em João Pessoa, Paraíba. Morou em João Pessoa até completar o ensino médio na cidade.

Em 2007 inicia os estudos no curso de Agronomia na Universidade Federal de Campina Grande no campus de Pombal, sertão paraibano. Durante a graduação participou de programas de iniciação científica na área de Química do Solo estudando efeitos da salinidade sobre solo e planta.

Conclui o curso em 2014, em 2015 é aprovado no Mestrado em Horticultura Tropical na Universidade Federal de Campina Grande, defendeu e foi aprovado em sua Dissertação de título: "Marcha de absorção e balanço de nutrientes no sistema solo-planta para meloeiro fertirrigado" em 2017.

Em 2018 é aprovado no programa de Pós Graduação em Ciência do Solo na Universidade Federal da Paraíba, campus de Areia, Paraíba. No ano de 2022 vai para a Universidade Federal de Viçosa realizar um intercâmbio e finalizar as análises para a conclusão desse trabalho.

*A minha filha Marina Ramos, por ser minha maior fonte de inspiração para lutar por dias melhores. Espero que você, minha filha, um dia possa me perdoar por tanta ausência.*

*Amo você incondicionalmente.*

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por sempre me conceder paciência, sabedoria e me ajudar nos momentos mais difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PGCS) e o departamento de Solos e Engenharia Rural da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) pela infraestrutura do curso de Doutorado.

A minha filha Marina Ramos por ser minha fonte eterna de amor e esperança A minha família (pai, mãe, irmão e primos) por toda ajuda prestada ao longo de tantos anos.

Aos meus mestres, amigos e orientadores Raphael Beirigo e Jaime Mello por terem sido tão pacientes comigo, por toda ajuda prestada, compartilhamento de conhecimentos, conselhos, etc. Não existe palavras das quais eu possa expressar minha imensa gratidão a vocês dois, me sinto privilegiado de ter feito parte de suas brilhantes trajetórias profissionais.

Ao grupo de pesquisa Gênese e Serviços Ecosistêmicos do Solo (GSES) do diretório dos grupos de pesquisa do CNPq e ao laboratório de Geologia e Mineralogia do Solo da UFPB.

A professora Kelly Cristiane Gomes coordenadora do laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do centro departamento de Engenharia de Energias Alternativas e Renováveis da UFPB, por toda ajuda e infraestrutura para as análises de termogravimetria e infravermelho.

A Rodrigo Santana Macedo e Alexandre Bakker, ambos do Instituto Nacional do Semiárido (INSA), por toda ajuda nas análises de DRX e conselhos científicos.

A professora Isabela Cristina Filardi, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), por toda contribuição na condução dos ensaios de bioacessibilidade e conhecimentos compartilhados.

Ao departamento de Solos da UFV pela concessão da infraestrutura para a realização das análises de bioacessibilidade e por terem me acolhido de forma tão simpática. Agradeço também os laboratoristas técnicos Josemar, Carlos e Janilson pela condução das leituras de arsênio, e aos colegas Cláudio Vinícios e Edvaldo Renner por toda ajuda na pesquisa toda vez que os solicitei.

Ao Colégio Santa Rita e a todas as irmãs Franciscanas de Dillingen por terem me concedido uma excelente morada na cidade de Areia-PB.

Aos amigos Givanildo, Bismack e Adriano, por toda amizade nos últimos 4 anos. Também a Adriano, agradeço toda ajuda na confecção das figuras de infravermelho.

À todos os amigos da associação de Cervejeiros Artesanais da Paraíba (ACERVA PARAIBANA) pelos excelentes momentos dos quais compartilhamos juntos nos últimos anos.

***A TODOS, O MEU MUITO OBRIGADO!***

## RESUMO

O arsênio (As) é um elemento que pode provocar riscos à saúde humana quando presente em grandes teores no meio. De acordo com a Organização Mundial da Saúde, o As é cancerígeno em altas concentrações, sendo que o valor tolerável na água potável é de até  $10 \mu\text{gL}^{-1}$ . Entre as estratégias de tratamento de efluentes contaminados por As destaca-se a co-precipitação com (hidr)óxidos de Fe e Al. Barreiras geoquímicas formadas por esses (hidr)óxidos também são consideradas eficientes para imobilizar o As, em razão da alta afinidade deste elemento pelo Fe. Para verificar a estabilidade e eficiência dessas barreiras, foram realizadas alterações de fases provocadas por alteração de temperatura, testes de termogravimetria e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier. Também foi realizada uma seleção de amostras para uma análise mineralógica por Difração de Raios X. Os teores de As foram avaliados por meio de testes de bioacessibilidade oral (absorção atômica) e pulmonar (espectrofotometria de fluorescência atômica). A análise de DRX identificou as seguintes fases minerais; hematita (Hm), goethita (Gt), magnetita (Mn), ferrihidrita (Fh), sulfeto de ferro (FeS), maghemita (Mg), alunita (Al), gibbsita (Gb), lepidocrocita (Lp) e bayerita (Ba). Com a espectrometria de infravermelho, foi possível demonstrar as diferenças entre amostras com e sem aquecimento, cujos picos vibracionais foram distintos, nas amostras, em função da temperatura. As análises termogravimétricas: termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiram identificar picos endo e exotérmicos decorrentes das transformações de fases. O aumento da temperatura influenciou as mudanças de fases. As valências do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), a presença de Al, bem como as valências e concentrações de arsênio ( $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$ ), exerceram influência sobre o processo de mudanças de fase. Na análise de bioacessibilidade, foi verificado uma maior mobilidade de As nas amostras com aquecimento em relação às amostras que não foram submetidas a aquecimento, com isso, o tratamento térmico não proporciona um maior aprisionamento do As nas redes cristalina, podendo aumentar o teor de As disponível à superfície dos minerais.

**Palavras-chave:** barreiras geoquímicas; bioacessibilidade; contaminação ambiental.

## ABSTRACT

Arsenic (As) is an element that can cause risks to human health when present in large amounts in the environment. According to the World Health Organization, As is carcinogenic in high concentrations, and the tolerable value in drinking water is up to 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Among the treatment strategies for As-contaminated effluents, co-precipitation with Fe and Al (hydro)oxides stands out. Geochemical barriers formed by these (hydro)oxides are also considered efficient to immobilize As, due to the high affinity of this element by Fe. To verify the stability and efficiency of these barriers, phase changes caused by temperature changes, thermogravimetry tests and infrared spectrometry by Fourier transform were carried out. A selection of samples was also carried out for a mineralogical analysis by X-ray Diffraction. As contents were evaluated through oral (atomic absorption) and pulmonary (atomic fluorescence spectrophotometry) bioaccessibility tests. XRD analysis identified the following mineral phases; hematite (Hm), goethite (Gt), magnetite (Mn), ferrihydrite (Fh), iron sulfide (FeS), maghemite (Mg), alunite (Al), gibbsite (Gb), lepidocrocite (Lp) and bayerite (Ba ). With infrared spectrometry, it was possible to demonstrate the differences between samples with and without heating, whose vibrational peaks were different, in the samples, as a function of temperature. Thermogravimetric analyzes: thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG) and differential exploratory calorimetry (DEC) allowed identifying endo and exothermic peaks resulting from phase transformations. The increase in temperature influenced the phase changes. The iron valences (Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>), the presence of Al, as well as the valences and arsenic concentrations (As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup>) exerted influence on the phase change process. the thermal treatment does not provide a greater trapping of As in the crystal lattices, and may increase the As content available on the surface of the minerals.

**Keywords:** arsenic; geochemical barriers; bioaccessibility; environmental contamination.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 Difratoagrama de Raios X referente ao tratamento 1.1 (Fe (II) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Mg: Maghemita; Gt: Goethita; Lp: Lepidocrocita; Mn: Magnetita..... 41
- Figura 2 Padrões de raio X para o tratamento 1.6 (Fe (II) = 60: Al = 40: As (III) = 5,12). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: Ferridrita; Ba: Bayerita; Al: Alunita; FeS: Sulfato de Ferro; Mg: Maghemita; Mn: Magnetita..... 43
- Figura 3 Padrões de raio X para o tratamento 2.1 (Fe (II) = 100: Al = 0: As (V) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mn: Magnetita; Gt: Goethita..... 44
- Figura 4 Padrões de raio X para o tratamento 2.5 (Fe (II) = 60: Al = 40: As (V) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mn: Magnetita; Gt: Goethita; Al: Alunita..... 45
- Figura 5 Padrões de raio X para o tratamento 3.1 (Fe (III) = 100: Al = 0: As (III) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mn: Magnetita; Gt: Goethita; FeS: Sulfato de Ferro..... 46
- Figura 6 Padrões de raio X para o tratamento 3.6 (Fe (III) = 60: Al = 40: As (III) = 5,12). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mg: Maghemita; Mn: Magnetita; Gt: Goethita; Al: Alunita; Gb: Gibbsita..... 47
- Figura 7 Padrões de raio X para o tratamento 4.4 (Fe (III) = 60: Al = 40: As (V) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Gt: Goethita; Al: Alunita..... 48
- Figura 8 Padrões de raio X para o tratamento 4.5 (Fe (III) = 60: Al = 40: As (V) = 5,12). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mg: Maghemita; Gt: 48

|           |  |    |
|-----------|--|----|
|           | Goetita; Al: Alunita; Gb: Gibbisita.....   |    |
| Figura 9  | Espectro de infravermelho do tratamento 1.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)..... | 50 |
| Figura 10 | Espectro de infravermelho do tratamento 1.6: Fe (II) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)..... | 51 |
| Figura 11 | Espectro de infravermelho do tratamento 2.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).....   | 52 |
| Figura 12 | Espectro de infravermelho do tratamento 2.5: Fe (II) = 60; Al = 40; As (V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).....   | 53 |
| Figura 13 | Espectro de infravermelho do tratamento 3.1: Fe (III) = 100; Al = 0; As III) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)..... | 54 |
| Figura 14 | Espectro de infravermelho do tratamento 3.6: Fe (III) = 60; Al = 40; As III) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)..... | 55 |
| Figura 15 | Espectro de infravermelho do tratamento 4.4: Fe (III) = 80; Al = 20; As V) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).....   | 56 |
| Figura 16 | Espectro de infravermelho do tratamento 4.5: Fe (III) = 60; Al = 40; As V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).....   | 57 |
| Figura 17 | Termograma do tratamento 1.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51.....  | 58 |
| Figura 18 | Termograma do tratamento 2.1: Fe (II) = 100; Al = 4; As (V) = 0,51.....  | 60 |
| Figura 19 | Termograma do tratamento 2.5: Fe (II) = 60; Al = 40; As (V) = 5,12.....  | 61 |
| Figura 20 | Termograma do tratamento 3.1: Fe (III) = 100; Al = 00; As (III) =  | 62 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
|           | 0,51.....   |    |
| Figura 21 | Termograma do tratamento 3.6: Fe (III) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12.....  | 63 |
| Figura 22 | Termograma do tratamento 4.4: Fe (III) = 80; Al = 20; As (V) = 5,12.....  | 64 |
| Figura 23 | Termograma do tratamento 4.5: Fe (III) = 60; Al = 40; As (V) = 5,12.....  | 65 |
| Figura 24 | Teor de As extraído e bioacessível na fase gástrica.....  | 66 |
| Figura 25 | Teor de As extraído e bioacessível na fase pulmonar. Letras minúsculas comparam as combinações entre as valências de Fe e de As, relação molar Fe:Al e respectivas concentrações. Já as letras maiúsculas comparam os tratamentos térmicos; com ou sem termogravimetria. Letras minúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações. Letras maiúsculas iguais não há diferenças estatística entre os tratamentos de com ou sem termogravimetria..... | 79 |

## SUMÁRIO

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>2</b>     | <b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>   | <b>16</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Comportamento de arsênio no solo, água e atmosfera.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Contaminação do solo, água e atmosfera por arsênio .....</b>  | <b>20</b> |
| <b>2.3</b>   | <b>Contaminação do As e danos a saúde animal .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>2.4</b>   | <b>Biodisponibilidade e bioacessibilidade .....</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.5</b>   | <b>Barreiras geoquímicas como técnicas de mitigação da contaminação de As em solo e água .....</b>   | <b>24</b> |
| <b>2.6</b>   | <b>Métodos analíticos e identificação de fases minerais .....</b>  | <b>26</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>29</b> |
|              | <b>CAPITULO I.....</b>   | <b>34</b> |
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>2</b>     | <b>MATERIAL E METODOS .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Síntese de (hidr) óxidos de ferro e alumínio co-precipitados com As.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Análise termogravimétrica: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (TD) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b> | <b>39</b> |
| <b>2.3</b>   | <b>Análise espectroscópicas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b>  | <b>40</b> |
| <b>2.4</b>   | <b>Análise de difratometria de raio X.....</b>   | <b>40</b> |
| <b>3</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>41</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Análise de difratometria de raio X.....</b>   | <b>41</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Análise espectroscópicas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>   | <b>49</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Análise termogravimétrica: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (TD) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b> | <b>57</b> |
| <b>4.</b>    | <b>CONCLUSÃO.....</b>  | <b>67</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>68</b> |
|              | <b>CAPITULO II.....</b>  | <b>72</b> |
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>2</b>     | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>75</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Síntese de (hidr) óxidos de ferro e alumínio co-precipitados com As.....</b>  | <b>75</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Análise de bioacessibilidade .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>2.2.1</b> | <b>Bioacessibilidade oral .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>2.2.2</b> | <b>Bioacessibilidade pulmonar .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>2.3</b>   | <b>Análise estatística.....</b>  | <b>78</b> |

|          |                                     |           |
|----------|-------------------------------------|-----------|
| <b>3</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b> | <b>78</b> |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSAO .....</b>              | <b>85</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>             | <b>86</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento químico que pode provocar riscos a saúde humana quando presente em grandes quantidades. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o As é cancerígeno em altas concentrações, sendo que o valor tolerável para As na água potável é de até 10 µg/L. As formas conhecidas de As no meio ambiente podem ser orgânicas e inorgânicas, sendo que as últimas representam maiores riscos para o meio ambiente e para saúde humana.

Atividades de mineração estão entre as principais atividades responsáveis pela dispersão do As no ambiente. A Drenagem Ácida de Minas (DAM) gera efluentes que podem conter As com potencial para contaminar o solo e mananciais de água quando não têm um tratamento ou destino adequado.

Entre as estratégias de tratamento de efluentes contaminados por As, está a co-precipitação desse elemento com (hidr)óxidos de Fe e Al. Barreiras geoquímicas formadas por esses (hidr)óxidos também são consideradas eficientes para imobilizar o As, em razão da alta afinidade deste elemento pelo Fe. Não obstante, o processo de substituição isomórfica do Fe pelo Al confere maior resistência às barreiras geoquímicas. Isto porque o Al, por não estar sujeito à reações de oxirredução em ambientes naturais, aumenta a resistência dos (hidr)óxidos de Fe à dissolução redutiva.

Em razão da alta eficiência dos (hidr)óxidos de Fe para reter o As, muito se tem estudado sobre a interação destes elementos em situações diversas. Não obstante, os estudos sobre a estabilidade do As associado aos (hidr)óxidos de Fe e suas transformações de fases ainda são escassos, deixando muitas lacunas. O estudo de alguns aspectos, particularmente aqueles associados às mudanças da estrutura de (hidr)óxidos de Fe co-precipitados com As, ainda requer maior atenção.

Outra técnica importante para estudo do comportamento de As no solo é a bioacessibilidade. Atualmente, existem várias metodologias de avaliação dos teores de metais pesados no solo utilizando técnicas de bioacessibilidade (in vitro) já revalidadas através de testes de biodisponibilidade (in vivo). Assim, a bioacessibilidade é uma técnica de suma importância para entender o comportamento do As no organismo, uma vez que a contaminação do solo e água por esse elemento é uma realidade em áreas de mineração entre outras de atividades antrópicas.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo investigar as transformações de fases e a estabilidade do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al, e também a avaliação da bioacessibilidade de As. Na primeira análise, se busca obter informações sobre a estabilidade de barreiras geoquímicas com diferentes fases de (hidr)óxidos de Fe na contenção do As sobre altas temperaturas. A segunda visa entender o comportamento do As e sua quantidade passível de absorção pelo organismo humano, assim obtendo maiores informações do potencial de risco desse elemento. Tais informações serão úteis tanto para melhor subsidiar os estudos de contaminação dos solos quanto para melhor orientar a disposição de rejeitos de tratamentos de efluentes contaminados por As.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Comportamento do arsênio no solo, água e atmosfera

O arsênio (As) é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. Possui número atômico 33, massa atômica 74,92 e faz parte do grupo V da tabela periódica (SARKAR; PAUL, 2016). As formas inorgânicas mais comuns são o arsenito trivalente (As III)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e arsenatopentavalente (As V)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Essas formas inorgânicas são potencialmente mais tóxicas e podem estar presentes na água e no solo (KIM et al., 2002).

Os minerais fonte desse elemento são a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e o realgar ( $\text{AsS}$ ); no). No entanto, o As pode estar aprisionado na rede cristalina de outros minerais como a pirita, galena, magnetita e outros (KIM et al., 2002).

O As pode ser encontrado em rochas ígneas em teores de 1,5 mg/kg, enquanto<sup>1</sup>, nas sedimentares os teores podem variar de 5-10 mg/kg<sup>1</sup>, destas o arenito possui 4 mg/kg e o argilito pode concentrar mais de 800 mg/kg; Nas metamórficas esses teores podem variar de acordo com as rochas que lhe originam, geralmente entre 4 a 18 mg/kg<sup>-1</sup> (PLANT et al., 2014).

Fenômenos como magmatismo, atividades hidrotermais e altas taxas de erosão possuem grande influência no comportamento e nos teores de As no solo e na água. O entendimento do comportamento desse elemento não é de fácil compreensão, uma vez que envolvem interações da biosfera, geosfera e hidrosfera.

No entanto, as áreas com maiores concentrações se encontram em zonas tectônicas ativas, em áreas com abundância de rochas sulfetadas ou com histórico de mineração. As mudanças e associações biogeoquímicas do As podem ser melhor elucidadas a partir do estudo de pH e de condições redox do meio (MASSUDA, 2018).

O valor de pH possui influência nos tipos de cargas superficiais que são desenvolvidas nos solos, bem como na mobilidade de cada espécie de As (As (III) e As (V)) (JACUKOWICZ-SOBALA et al. 2013).

Toledo et al. (2011) estudando a adsorção de As (V) em óxidos de Fe, observaram que a porcentagem de adsorção do mesmo pelo adsorvente aumenta com a diminuição do pH atingindo um valor máximo de 88,7% em pH igual a 4,0 e valor mínimo em pH igual a 10,0. Essa diminuição da adsorção com o aumento do

pH pode estar associada a competição crescente entre os grupos hidroxilas (OH-) e as espécies de As(V) pelos sítios de adsorção, uma vez que, com o aumento do valor de pH, aumenta a concentração de hidroxilas (PATRA; PARIDA, 2006).

O mesmo fenômeno foi observado por Chotpantararat e Amasvata (2020) estudando a influência do pH no transporte de As (V) em seis colunas contendo distintos materiais (areia, areia revestida com óxido de Fe e areia revestida com Fe de valência zero) e em condições ácidas (pH 4) e neutras (pH 7).

Os autores concluíram que a sorção de As (V) na coluna de areia saturada com água aumentou com a diminuição pH da solução, afirmando que a diminuição do pH da solução em níveis abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do quartzo, pode acarretar o aumento do número de locais de sorção disponíveis para sorver As (V). Como resultado, a sorção de As (V) na areia da coluna com pH 4 foi superior de que a coluna com pH 7. A mistura de grafeno com óxidos de Fe altera o potencial de seu efeito na remoção de As, conforme o pH é aumentado (KHANKURE et al., 2020).

Vários autores concordam que o pH exerce influência sobre a mobilização do As. O pH e sua influência em processos de superfície como protonação e desprotonação das superfícies de solos com predominância de caulinita ou óxidos de ferro, afeta a adsorção e conseqüentemente a mobilidade das espécies de As.

Sendo que, em valores de pH menores de que o PCZ, a carga superficial dos óxidos de ferro e das caulinitas serão positivas favorecendo a adsorção de ânions. Já valores de pH maiores que o PCZ as cargas serão negativas favorecendo a adsorção de cátions (TOLEDO et al., 2011; NGUYEN et al., 2019; KHANKURE et al., 2020).

O potencial redox também exerce influência sobre o comportamento do As, o arsenito As (III) é a forma de As mais estável e abundante em águas entre +300 mV a pH 4 e -200 mV a pH 9. Já o arsenato As (V) será a forma de As dominante em condições oxidantes.

Assim, as condições que favorecem a oxidação química e biológica provocam a troca das espécies trivalente e pentavalente. No entanto, devido relativa lentidão das reações de oxirredução dessas das duas espécies, as mesmas podem ser encontradas com freqüência em qualquer ambiente redox (O'DAY, 2006).

Essa influência do potencial redox também pode caracterizar a toxicologia da água contaminada por As. Sabendo que o As (III) possui toxicidade maior em relação

ao As (V) e que é freqüente em condições redutoras, o potencial redox além de elucidar aspectos da geoquímica do As, também se torna um indicador de qualidade ambiental.

Rango et al. (2013) analisando a mobilização de espécies de As em aquíferos da Etiópia verificou que a maioria das amostras de águas subterrâneas continha, predominantemente, (~ 80%) espécies de As (V) em relação a As (III).

As verificações dos dados do potencial redox (Eh) foram de  $+73 \pm 65$  mV e  $O_2$  dissolvido  $6,6 \pm 2,2$  mg /L(RANGO et al., 2013). Assim podemos inferir que os aquíferos verificados são predominantemente oxidativos com maiores níveis As (V).

O comportamento do As em águas superficiais é variável de acordo com condições litológicas, atividades geotérmicas e antrópicas. Em águas superficiais de vários rios da América do Sul, Europa e EUA, os teores de As geralmente são baixos, variando entre 0,1-e 2  $\mu\text{g/L}$ . Porém, em áreas com atividades geotérmicas mais intensas e com rochas que contêm As, como as do rio Madson nos estados de Wyoming e Montana e do rio Owens no estado da Califórnia, foram encontrados teores de As em suas águas acima do recomendado para consumo (SMEDLEY; KINNIBURG 2002).

Ações antrópicas também pode aumentar significativamente os níveis de As nos rios, como é o caso do rio Zenne, na Bélgica, que é contaminando por efluentes urbanos e industriais, onde foi encontrado até 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As (SMEDLEY; KINNIBURG 2002).

Os altos teores de As em rios, geralmente, estão apenas nas área próximas das fontes de poluição e não se prolonga ao longo da extensão dos rios. Os teores de As diminuem das águas superficiais, à medida que os canais de drenagem se afastam da área ativa de mineração. Segundo os autores, a diminuição do As é condicionada devido à precipitação das partículas onde a turbulência e velocidade das águas são menores, e devido ao processo de diluição e adsorção em componentes de sedimentos como óxidos de ferro (BAKSHINEZHAD et al., 2019).

No Brasil, existem mapeamentos geoquímicos de As em águas superficiais e sedimentos fluviais na região do Quadrilátero Ferrífero, identificando níveis de As superiores a 57,70  $\mu\text{g L}^{-1}$  em três grandes bacias que cruzam a região: Rios das Velhas, Doce e Paraopeba. A razão para esse alto teor de As nas águas dos rios da região se dá devido a riqueza da formação geológica rica em As que compõem o Grupo Nova Lima(COSTA et al., 2015). Entretanto, esses. Contudo, autores não

descartam a ação antrópica, uma vez que essa região tem histórico de mais de 300 anos de atividade mineradora.

Em águas superficiais de lagos também se observa baixos níveis de As, podendo até ser menores que os observados em rios, como em lagos canadenses que possuem cerca de  $<1 \mu\text{g/L}^{-1}$ . Os aumentos de teores de As em lagos também são provocados pelos mesmo fatores que ocorrem rios, como fenômenos geotermiais e ações antrópicas. O lago Mono na Califórnia, EUA, possui concentrações de As de 10.000-20.000  $\mu\text{g/L}$  devido a entrada de nascentes geotermiais e desgates de rochas vulcânicas (SMEDLEY; KINNIBURG, 2002).

No lago Ontário, no Canadá, as concentrações de As aumentaram na profundidade abaixo de 10 metros devido o fluxo de sedimentos contaminados por atividades de mineração. Como em maiores profundidades os níveis de  $\text{O}_2$  são menores, a forma de As (III), que é mais tóxica, foi predominante (SMEDLEY; KINNIBURG, 2002).

Na atmosfera o As também pode ser encontrado na forma de As (V) e As (III) de forma adsorvida em material de partícula fina ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ). Essas partículas, com a ação do vento e chuva, acabam retornando para o solo através dos processos denominados deposição seca e úmida, respectivamente (WHO, 2001).

Existem as variações de concentrações de As na atmosfera que podem variar em ordens de magnitudes de acordo com a localização, sendo de  $0,1 \text{ ng/m}^3$  em locais remotos para  $10 \text{ ng m}^{-3}$  em áreas urbanas com atividades industriais. A permanência do As na atmosfera pode ser de vários dias 17, 24, 25, 69, 70. Isso indica que esse elemento pode ser transportado e gerar impactos ambientais de uma região para outra (WAI et al., 2016).

A absorção humana do As por inalação pode chegar até 85%, no entanto, a concentração é tão pequena que não mostra riscos a saúde (WHO, 2001).

Porém, estudos das concentrações e emissões de As na atmosfera e seu transporte de região para região do planeta ainda não está bem esclarecida em contraste com maiores informações entre fonte-receptor para outros poluentes (YU et al., 2012).

## 2.2 Contaminação do solo, água e atmosfera por arsênio

A contaminação do solo, água e atmosfera pelo As é uma preocupação global, pois pode afetar a saúde humana provocando vários tipos de enfermidades relacionadas ao pulmão, pele, estômago e bexiga, além de câncer. Mais de 100 milhões de pessoas em 23 países estão expostas ao arsênio, sendo mais grave em países do sudeste asiático como, Bangladesh, Vietnã, Filipinas e China (SHUKLAET al., 2019).

A preocupação mundial com a exposição humana ao As foi discutida no 7º Congresso Internacional de Arsênio e Meio Ambiente na cidade de Pequim em 2019. Nesse evento foram discutidos aspectos relacionados ao comportamento do As no meio ambiente e em agroecossistemas, impactos na saúde humana, bem como tecnologias e formas de mitigação da contaminação por As.

Como conclusão, a poluição ambiental por As foi considerada um risco em escala global, pois, além dos problemas relacionados à saúde humana, também provoca diminuição do rendimento das culturas agrícolas acarretando problemas relacionados à desnutrição humana (AHMAD; BHATTACHRYA, 2019).

A contaminação da água e solo se dá quando o As presente na crosta terrestre e em aquíferos subterrâneos é exposto por meio de atividades antrópicas como mineração, perfuração de poços, uso de defensivos agrícolas nas lavouras, queima de carvão, etc (CORYELL, 2019). No Brasil, a contaminação do solo e da água por As, em grande parte, está associada a drenagem ácida de minas (DAM).

Este impacto ambiental é provocado devido à oxidação de rochas sulfetadas seguido de acidificação das águas de drenagem em áreas de mineração. Em minas de Ouro (Au) e Urânio (U), a DAM é enriquecida por As contaminando águas superficiais e subterrâneas (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

A presença de As em concentrações anômalas já foi detectada na água e no solo de várias regiões brasileiras. Dentre essas regiões, destacam-se o Quadrilátero ferrífero no centro-sul do estado de Minas Gerais; a região de mineração do Vale do Ribeira, no Estado de São Paulo; a cidade de Santana, no Amapá; o município de Paracatu, em Minas Gerais e a Ilha de Itapessoca em Pernambuco (LITTERET al., 2020). Na atmosfera o As pode ser emitido por processos naturais ou antrópicos. Dentre os naturais, emissões vulcânicas são responsáveis pela grande parte do As inorgânico emitido na atmosfera. Emissões de As em cinco vulcões, variando de 0,4

a 186 Mg/ano, com vulcões superficiais tendo emissões mais altas do que em vulcões ativos no interior de placas tectônicas (EDMONDS et al., 2018).

Em complexos vulcânicos na Patagônia, as concentrações de As em cinzas podem variar de 2 a 40 mg/kg (EDMONDS et al., 2018). Também em vulcões do norte da Patagônia, no complexo vulcânico Puyehue-Cordón Caulle, nas cordilheiras dos Andes, relataram variações entre 14 a 16 mg/kg (DAGA et al., 2014).

A composição das emissões do vulcão Nevado de Ruiz localizado a 28 km da cidade de Manizales na Colômbia apresentou teores de As adsorvido em partículas de magnetita e de nano partículas amorfas de Al, Si e O na atmosfera, que comprometem a qualidade do ar na cidade e nas rodovias próximas (TREJOS et al., 2021).

Em relação às emissões de As de fontes antrópicas os problemas ambientais são associados a atividades industriais como mineração, geração de energia através da queima de carvão, atividades de siderurgia e poluição do solo via defensivos agrícolas.

As emissões globais de caráter antropogênico de As são dominadas pelo Chile através da mineração de cobre e pela China através da queima de carvão e também da mineração (WAI et al., 2016). As emissões chinesas de As aumentaram de aproximadamente 800 para 2.500 t/a de 1980 a 2006 (LE et al., 2019).

No Chile, mudanças nas leis ambientais surtiram efeitos na mitigação de 60% emissão de As. No entanto, as emissões globais passaram de 25% para 35% (SCHWANC et al., 2019).

Mesmo com a criação de tecnologias limpas e endurecimento de leis ambientais de vários países, as projeções de emissões de As através da queima do carvão e da siderurgia, estão em equilíbrio com essas formas de mitigação. Com isso, as consequências da contaminação antropogênica da atmosfera pela emissão de As, para as próximas décadas, são desconhecidas (MEHARG; MEHARG, 2021).

### **2.3 Contaminação por As e danos na saúde humana**

A contaminação da água e solo por As vem provocando uma série de doenças em mais de 50 países em todo mundo. No entanto, esse número vem aumentando

consideravelmente devido à presença do As em fontes de origem vegetal e animal (SANYAL et al., 2020).

É no continente asiático, em especial em países do sul e sudoeste, que a intoxicação por As atinge níveis alarmantes causando crise de saúde e econômica. O maior exemplo é Bangladesh, onde cerca de 77 milhões de pessoas sofrem com a exposição crônica e várias doenças (BRAMER; RAVENSCROFT, 2009; HASANUZZAMAN et al., 2012).

A intoxicação por As inorgânico, em humanos, está relacionada com a ingestão de comida ou água contaminada. Mas pode ocorrer pelas vias respiratórias em ambientes com ar contaminado ou inalação de fumaça de tabaco, ou via cutânea através de contatos excessivos em ambientes contaminados via poeira contendo As (FATOKI; BADMUS, 2022; GENCHI et al., 2022).

Uma vez no organismo, esse elemento rapidamente sai da corrente sanguínea e é transportado, via células do sangue como eritrócitos e hemoglobina, para a maioria dos tecidos.

Os compostos inorgânicos são distribuídos para tecidos ricos em grupos sulfidril como; baço, fígado, rins, glândulas adrenais, cabelo, unha e pele. Em seguida, passa a se acumular nos ossos e diminuindo as concentrações nos rins e no fígado (GENCHI, 2022).

No metabolismo, o fígado atua na transformação do As inorgânico em orgânico. Já nos rins ocorre o processo de desintoxicação e excreção, pela urina, através do processo de biometilação. A sequência das etapas de metilação é: As (V) » As (III) » MAA (ácido monometilarsênico V) » MAA (ácido monometilarsênico III) » DMA (ácido dimetilarsênico V) (KHAN et al., 2022).

A forma e a valência do As influencia no seu potencial toxicológico. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas ( $\text{MMA}^{+5}$  e  $\text{DMA}^{+5}$ ), e o As III é 60 vezes mais tóxico que o As V (DAS et al., 1995).

O contato com o As pode acarretar em desordens cardiovasculares, câncer de pele, rim, bexiga e pulmão. As valências do As influenciam na maior ou menor toxicidade ao organismo, conseqüentemente também vão influenciar no mecanismo de ação (FATOKI; BADMUS, 2022; GENCHI et al., 2022).

O As (III) tem maior afinidade por compostos com grupos tióis reativos interagindo com sítios de proteínas e enzimas alterando reações bioquímicas e

redox. Já o As (V) atua interferindo no processo de respiração celular devido sua estrutura ser semelhante ao do fosfato inorgânico podendo substituí-lo em reações do metabolismo (FATOKI; BADMUS, 2022; GENCHI et al., 2022).

Kumar et al. (2022), na vila de Chapar, distrito de Samastipur, no estado indiano de Bihar, correlacionou a saúde de seus habitantes a níveis de As nas águas subterrâneas de seus poços particulares, de 113 habitantes avaliados (amostras de água, cabelo e urina). A intoxicação por As causou sérios danos a saúde dos habitantes através de doenças cutâneas, anemia, perda de apetite, diarreia, diabetes, entre outras enfermidades.

Em Bangladesh, no distrito de Araihasar, a exposição dos seus habitantes a água potável contendo níveis de As acima do permitido, causou aumento de doenças cardiovasculares em jovens e crianças, devido à ação do As nas células endoteliais (FARZAN et al., 2022).

A associação entre exposição crônica ao As e aparecimento de câncer também pode ser demonstrada. Altos níveis de As na água são associados a aumento do risco de câncer na vesícula biliar (SHIRIDHAR et al., 2023).

## **2.4 Biodisponibilidade e bioacessibilidade ao As**

Órgãos governamentais, como o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) estabelecem os valores de referência para metais pesados em solos e na água.

No entanto, o teor total no solo não é confiável e pode superestimar um estudo de avaliação, justamente devido a fatores humanos como idade, nutrição, peso etc, e fatores do próprio solo como características mineralógicas, químicas, físicas e biológicas (; RODRIGUEZ et al., 1999; RUBY et al., 1999; DEMETRIADES et al., 2010).

Diante disso, métodos de avaliação mais eficazes foram determinados como a avaliação *in vitro* e *in vivo*. O método de biodisponibilidade consiste em utilizar animais como cobaias com certas similaridades fisiológicas e anatômicas com os seres humanos, com sendo a determinação dos elementos realizada por meio do exame de urina e amostras de sangue (RODRIGUEZ et al., 1999; KOCH et al., 2007).

Esse teste, embora mais eficaz, em determinar teores de metais pesados em solos possui altos custos devido a utilização de cobaias vivas, estrutura e manejo. Diante de tal limitação, Ruby et al. (1993, 1996, 1999) criaram um teste de avaliação *in vitro* que consiste em simular o organismo humano através de soluções com substâncias químicas de diferentes órgãos. Esse teste foi denominado pelos autores de bioacessibilidade.

Dentre esses testes *in vitro*, os mais utilizados estão o de Ruby et al. (1996) que consiste numa metodologia de extração de chumbo (Pb) e Rodriguez et al. (1999) simulando a extração de As, ambas no trato gastrointestinal.

A metodologia de Ruby e colaboradores (ano), integrou parâmetros da fisiologia humana como pH, temperatura, tipos de órgão do sistema digestivo, substâncias químicas do estômago, etc. Esse protocolo foi validado com os resultados em animais através de um estudo paralelo, onde os valores de Pb se correlacionaram positivamente ( $r^2=0,93$ ). Já a metodologia de Rodriguez e colaboradores, (ano), o protocolo também foi validado *in vivo* utilizando suínos. O protocolo foi dividido em duas fases; gástrica com redução do pH, e gastrointestinal, onde se elevou o pH através de bicarbonato de sódio. As quantidades de As bioacessível nas duas fases foram linearmente correlacionados ( $r=0,83$  e  $0,82$ ,  $p<0,01$ ) com os resultados de As biodisponível através da metodologia *in vivo* (ONO, 2013).

Também comumente utilizada está a metodologia da Unified BARGE Method (UBM) validada por Denys et al. (2012), que consiste na extração de metais pesados pela saliva, sistema digestivo, fluido gástrico, duodenal e da bile.

## **2.5 Barreiras geoquímicas como técnicas de mitigação da contaminação de As em solo e água**

Várias técnicas de mitigação da contaminação da água por As têm por base o processo de co-precipitação ou adsorção desse elemento em (hidr)óxidos de Fe e Al. Esses minerais são abundantes em solos tropicais altamente intemperizados, como os do Brasil, e desempenham um importante papel no ciclo biogeoquímico de inúmeros outros elementos. Como a oxirredução em solos e sedimentos influencia a dinâmica dos óxidos de Fe, esses minerais podem ser utilizados como barreiras geoquímicas na imobilização do As (SILVA et al., 2012).

A interação do íon em solução com a fase sólida do solo é denominada de sorção e os mecanismos que envolvem esse processo são: precipitação, adsorção e polimerização. Já o mecanismo de liberação de íon retido na fase sólida para a solução é chamado de dessorção (MEURER, 2006).

O processo de adsorção é um fenômeno de origem físico-química de interface envolvendo uma fase fluída caracterizando um adsorvato, e uma fase sólida caracterizando o adsorvente (SPINELLI, 2005).

A adsorção dos íons, na fase mineral e orgânica, ocorre devido à formação de cargas elétricas de superfície, sejam positivas ou negativas atraindo ânions e cátions, respectivamente. A retenção dos íons varia de acordo com o tipo de força e interação dos íons e a superfície. De modo geral, as ligações são do tipo covalente, iônica e Van der Waals (MEURER, 2006).

Estudos de adsorção em As têm utilizados uma gama de materiais como adsorventes que incluem óxidos de Fe e Al (MELLO et al., 2008; VASQUES, 2017), goethita (SILVA et al., 2010; CAMENAR, 2018); magnetita (FREITAS et al., 2016); hematita (FREITAS et al., 2015); matéria orgânica (ROBLES et al., 2018). De um modo geral, os resultados indicam que características como textura, natureza dos minerais, pH e tipo de íon competidor, são importantes fatores no processo de adsorção.

Barreiras geoquímicas artificiais ou naturais que evitam a dispersão do As, envolvem o processo de co-precipitação deste elemento com (hidr)óxidos de Fe e Al em razão da alta afinidade entre ambos. É sabido que o As tem uma maior afinidade pelo Fe em relação ao Al. (SILVA et al., 2010).

No entanto, em condições redutoras, os (hidr)óxidos de Fe podem sofrer dissolução redutiva, ocasionando o colapso da estrutura da barreira geoquímica, o que permite a remobilização do As no ambiente.

Este processo pode ser minimizado com a presença do Al, posto que este elemento não sofre redução em condições naturais, o que contribui para aumentar a estabilidade dos (hidr)óxidos de Fe na barreira geoquímica. Por este motivo, o uso dos (hidr)óxidos de Fe e Al, em conjunto, formam uma estrutura mais estável para a retenção do As (SILVA et al., 2010).

O uso de barreiras geoquímicas de (hidr)óxidos de Fe e Al para a contenção de As foi assunto de vários trabalhos (MELLO et al., 2018; SILVA et al., 2012; VELOSO et al., 2019; VASQUES et al., 2018). Nesses trabalhos há consenso que o

uso de (hidr)óxidos de Fe e Al para criar barreiras geoquímicas se mostra promissor no tratamento de águas contaminadas por As.

Outra informação importante é que há redução verificado teor de As na água para teores inferiores à  $10\mu\text{g L}^{-1}$  por co-precipitação com (hidr)óxidos de Fe com Al, demonstrando a eficiência da precipitação de (hidr)óxidos de Fe e Al na limpeza da água contaminada com até  $5\text{ mgL}^{-1}$  de As (MELLO et al., 2018).

Também é observado que a utilização de três razões molares de Fe:Al (100:0, 80:20 e 60:40) para precipitar (hidr)óxidos de Fe e Al em água contaminada com arsenito em duas concentrações ( $50$  e  $500\text{ mg L}^{-1}$ ) proporciona alta eficiência de remoção do As ( $> 93\%$ ) no período inicial da incubação. Por outro lado, tratamentos com Fe(II), na relação molar Fe:Al de 60:40, não é eficiente para remover o As na concentração de  $500\text{ mg L}^{-1}$  da água contaminada (VASQUES et al., 2018).

Uma maior estabilidade do As associado aos óxidos de Fe foi demonstrada por Freitas et al.,(2016), os autores identificaram que a associação de magnetita com Al favoreceu a retenção de As.

Trabalhos com interações de Fe II e III com As pH 2,5 a 10,5, indicam que altas concentrações Fe III em  $\text{pH}>4,0$  promovem maior remoção de As de um efluente ácido de mineração com a formação do precipitado de ferrihidrita. O arsenato retarda a transformação do estado amorfo em óxidos de Fe cristalinos como a goethita e hematita (HALDER et al., 2018).

Os dados obtidos nos trabalhos citados anteriormente serevelam úteis e devem ser considerados quando se pretende utilizar novas abordagens de estudos para mitigação do As no ambiente. Parece razoável supor que tais estudos podem servir de base para formulação de estratégias naturais e de baixo custo em processos de descontaminação.

## **2.6 Métodos analíticos de identificação de fases minerais**

A identificação e caracterização de minerais pode ser obtida por vários métodos analíticos. No entanto, essa identificação e caraterização das espécies de minerais é de muita complexidade, muitas vezes, requerendo análises em conjunto para proporcionar uma maior confiabilidade nos resultados.

Entre os métodos, geralmente, utilizados de forma conjunta para esse fim podemos destacar a difratometria de raios X, termogravimetria e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

O objetivo da difratometria é gerar informações sobre as matrizes cristalográficas e com isso gerar informações da constituição do mineral. Para isso, a amostra é submetida a um feixe de raios X que se utiliza da rede cristalina do mineral para difratá-lo. Como cada mineral tem um padrão característico, a interpretação é realizada a partir de banco de dados previamente conhecido (FABRIS et al., 2009).

As análises térmicas utilizadas em estudos de solos consistem em um grupo de técnicas, onde as propriedades físicas de uma amostra ou seus produtos de reações são analisadas em função da temperatura ou tempo quando submetidos a processo de aquecimento ou resfriamento. Dentre as técnicas mais comuns utilizadas em solos estão a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (FABRIS et al., 2009).

A TG é baseada na avaliação da perda verificada para a de massa sofrida pelas amostras em função da temperatura. Na DTG são obtidas curvas correspondentes a derivada da curva de TG, onde os degraus são substituídos por picos delimitando áreas onde ocorreu a perda de massa das amostras. A DSC acompanha a análise térmica e é utilizada para cálculo de variação de entalpia, energia e capacidade de calor que é associado com as transições de fases mineralógicas (BERNAL et al., 2002).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica de caráter não destrutiva bastante empregada na identificação de minerais ou de composições químicas dos solos na Ciência do Solo.

A técnica se baseia na detecção da vibração molecular de espécies que possuem momentos de polo maior que zero, ou seja, cada amostra vai expressar um espectro vibracional característico e único de cada mineral. A identificação é realizada a partir de consulta a banco de dados previamente estabelecido com os espectros de cada mineral (FABRIS et al., 2009).

Diante do exposto, avaliamos as transformações de fases e a estabilidade do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al, e também a avaliação da bioacessibilidade de As. Na primeira análise, se busca obter informações sobre a estabilidade de barreiras geoquímicas com diferentes fases de (hidr)óxidos de Fe na

adsorção de As sobre altas temperaturas. A segunda, visa entender o comportamento do As e sua quantidade passível de absorção pelo organismo humano, assim obtendo maiores informações do potencial de risco desse elemento. Tais informações serão úteis tanto para melhor subsidiar os estudos de contaminação dos solos quanto para melhor orientar a disposição de rejeitos de tratamentos de efluentes contaminados por As.

## REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, C. H. *et al.* **Métodos Analíticos Utilizados em Química do Solo.** Em: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. (Org.). Química e Mineralogia do Solo. Viçosa - MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.v. 2, p. 529-685, 2009.
- AHMAD, A; BHATTACHARYA, P. Environmental arsenic in a changing world. **Groundwater for SustainableDevelopment**, v. 8, p. 169-171, 2019.
- ALMEIDA, C.C; FONTES, M. P. F; DIAS, A. C.; PEREIRA, T. T. C.; KER, J. C. Adsorptionanddesorptionofarsenicand its immobilization in soils. **ScientiaAgricola**, v 78, p.e20180386, 2020.
- BAKSHINEZHAD, H; BAKHTAVAR, E; AFGHAN, A. Assessment ofarsenicconcentrationalong a surface waterflow path fromZarshurangold mine tothedownstreamresidentialarea. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, p. 1-11, 2019.
- BRAMMER, H.; RAVENSCROFT, P. Arsenic in groundwater: a threattosustainableagriculture in South and South-east Asia. **Environmentinternational**, v. 35, p. 647-654, 2009.
- CHOTPANTARAT, S; AMASVATA, C. Influencesof pH ontransportofarsenate (As 5+) throughdifferentreactive media usingcolumnexperimentsandtransportmodeling. **Scientificreports**, v. 10, n. 1, p. 1-13, 2020.
- CORYELL, M.; ROGGENBECK, B, A.; WALK, S, T. The HumanGutMicrobiome'sInfluenceonArsenicToxicity. **Currentpharmacologyreports**, v. 5, p. 491-504, 2019.
- COSTA, R. D. V. F. D. *et al.* Geochemical mapping ofarsenic in surface Waters andstreamsedimentsofthe Quadrilátero Ferrífero, Brazil.**Revista Escola de Minas**, v. 68, p. 43-51, 2015.
- DAGA, R.*et al.* Characterizationoftephrasdispersedbyrecenteruptionsofvolcanoes Calbuco (1961), Chaiten (2008) and Cordon Caulle Complex (1960 and 2011), in Northern Patagonia. **Jornal South America Earth Scienci.** v.49, p.1-14, 2014.
- DAS, D. *et al.* Arsenic in groundwater in sixdistrictsof West Bengal, India: thebiggestarseniccalamity in the world. Part 2. Arsenicconcentration in drinkingwater, hair, nails, urine, skin-scaleandlivertissue (biopsy) oftheaffectedpeople. **Analyst**, v. 120, p. 917-924, 1995.
- DAS, J.*et al.* Adsorptionofphosphatebylayered double hydroxides in aqueoussolutions. **Applied Clay Science**, v 32, p 252-260. 2006

DEMETRIADES, A. *et al.* Chemical speciation and bioaccessibility of lead in surface soil and house dust, Lavrion urban area, Attiki, Hellas. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 32, p. 529-552, 2010.

DENYS, S. *et al.* In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 6252-6260, 2012.

EDMONDS, M.; MATHER, T. A.; LIU, E. J. A Distinct metal fingerprint in arc volcano emissions. **National Geoscience**, v. 11, p. 790-794, 2018.

EVEN, E. *et al.* Geochemical distribution and fate of arsenic in water and sediments of Rivers from the Hokusetsu area, Japan. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 9, p. 34-47, 2017.

FARZAN, S. F. *et al.* Arsenic exposure from drinking water and endothelial dysfunction in Bangladesh adolescents. **Environmental Research**, v. 208, p. 112697, 2022.

FATOKI, J. O.; BADMUS, J. A. Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation. **Journal of Hazardous Materials Advances**, p. 100052, 2022.

FREITAS, E. T. *et al.* Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: the role of Al in crystal growth and As retention. **Chemosphere**, v. 158, p. 91-99, 2016.

GENCHI, G. *et al.* A review on a great health issue worldwide. **Applied Sciences**, v. 12, p. 6184, 2022.

HALDER, D. *et al.* Implications of the iron (II/III)-arsenic ratio on the precipitation of iron-arsenic minerals from pH 2.5 to 10.5. **Applied Geochemistry**, v. 98, p. 367-376, 2018.

HASANUZZAMAN, M.; FUJITA M. Heavy metals in the environment: current status, toxic effect on plants and possible phytoremediation. In: Anjum NA, Pereira MA, Ahmad I, Duarte AC, Umar S, Khan NA (eds) **Phytotechnologies: Remediation of environmental contaminants**. CRC Press, Boca Raton, pp 7-73, 2012

JACUKOWICZ-SOBALA, I.; OCÍŃSKI, D.; KOCIOŁEK-BALAWAJDER, E. Synthesis and evaluation of a novel hybrid polymer containing manganese and iron oxides as a sorbent for As (III) and As (V) removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6453-6461, 2013.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of the Total Environment**, v. 338, p. 3-14, 2005.

KHAMKURE, S. *et al.* Prediction of the pH effect on arsenic (V) removal by varying catalyst of magnetic xerogel monoliths based on FREN model. **Water Supply**, v. 20, p. 2747-2761, 2020.

KHAN, M. I. *et al.* Arsenic Exposure through Dietary Intake and Associated Health Hazards in the Middle East. **Nutrients**, v. 14, p. 2136, 2022.

KIM, M. J.; NRIAGU, J; HAACK, S. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. **Environmental Pollution**, v.120, p.379–390, 2002.

KOCH, I. *et al.* Bioaccessibility and excretion of arsenic in Niu Huang Jie Du Pian pills. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 222, p. 357-364, 2007.

KUMAR, A. *et al.* Assessment of disease burden in the arsenic-exposed population of Chapar Villa Samastipur district, Bihar, India, and related mitigation initiative. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2022.

LEE, K. *et al.* A 300-year high-resolution Greenland ice record of large-scale atmospheric contamination by arsenic in the Northern Hemisphere. **Environment Science Technology**, v.53, p.12999–13008, 2019.

LINDSAY, W. L. Chemical equilibrium in soils. **Interscience Inc.** New York, EUA, p. 79-103, 1979.

LITTER, M. I. *et al.* **Arsenic in Latin America: Part II.** In *Arsenic in Drinking Water and Food* (pp. 113-182). Springer, Singapore, 2020.

MASUDA, H. Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities. **Progress in Earth and Planetary Science**, v. 5, p. 1-11, 2018.

MEHARG, A. A., MEHARG, C. The pedosphere as a sink, source, and record of anthropogenic and natural arsenic atmospheric deposition. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 12, p. 7757-7769, 2021.

MELLO, J, W, V.; GASPARON, M; SILVA, J. Effectiveness of arsenic co-precipitation with Fe-Al hydroxides for treatment of contaminated water. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. e0170261, 2018.

MELLO, J. W. V; GASPARON, M; SILVA, J. Effectiveness of arsenic co-precipitation with Fe-Al hydroxides for treatment of contaminated water. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. e0170261, 2018.

NGUYEN, K. M. *et al.* Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by a modified iron-ore sludge. **Applied Sciences**, v 9, p 619. 2019.

O'DAY, P. A. Chemistry and mineralogy of arsenic. **Elements**, v. 2, p. 77-83, 2006.

ONO, F. B. Bioacessibilidade de Cd e Pb em áreas de beneficiamento de metais e especiação de As por xanes em áreas de mineração. 2013. 106 p. **Tese** (Doutorado em Recursos Ambientais e Uso da Terra)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

PAJANY, M. Y. *et al.* Arsenic (V) adsorption from a aqueous solution goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**, v 2, p 93-99, 2011.

PAJANY, M. Y. *et al.* Arsenic adsorption onto hematite and goethite. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 876-881, 2009

PLANT, J. A. *et al.* **Arsenic and selenium**, Treatise on Geochemistry, v.9, p. 17-66, 2014.

RANGO, T. *et al.* Mobilization of arsenic and other naturally occurring contaminants in groundwater of the Main Ethiopian aquifers. **Water research**, v. 47, p. 5801-5818, 2013.

RODRIGUEZ, R. R. *et al.* An in vitro gastrointestinal method estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 642-649, 1999.

RUBY, M. V. *et al.* Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3697-3705, 1999.

RUBY, M. V. *et al.* Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 422-430, 1996.

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

SCHWANCK, F. *et al.* Anomalously high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. **Atmospheric Environment**. v. 125, p. 257-264, 2016.

SHRIDHAR, K. *et al.* Chronic Exposure to Drinking Water Arsenic and Gallbladder Cancer Risk: Preliminary Evidence from Endemic Region of India. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, v.32, p. 406-414, 2023

SHUKLA A. *et al.* The Status of Arsenic Contamination in India. In: Srivastava S. (eds) **Arsenic in Drinking Water and Food**. Springer, Singapore, 2020

SILVA, J. *et al.* Effects of competing anions and iron bioreduction on arsenic desorption. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.223, p.5707-5717, 2012.

SILVA, J. *et al.* The role of Al-goethite on arsenate mobility. **Water research**, v.44, p.5684-5692, 2010.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied geochemistry**, v. 17, p. 517-568, 2002.

TOLEDO, T. V. *et al.* Adsorção de arsênio (V) pelo composto magnético hidrotalcita: óxido de ferro. **Química Nova**, v 34, p 561-567. 2011.

TREJOS, E. M. *et al.* Volcanic emissions and atmospheric pollution: A study of nanoparticles. **Geoscience Frontiers**, v. 12, p. 746-755, 2021.

TUFO, A. E. D. S. *et al.* Arsenic adsorption onto aluminium-substituted goethite. **Environmental Chemistry**, v. 13, p. 838-848, 2016.

VASQUES, I. C. *et al.* Arsenite removal from contaminated water by precipitation of aluminum, ferrous and ferric (hydr) oxides. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p 12967-12980. 2018b

VASQUES, I.C. *et al.* Effectiveness of ferric, ferrous, and aluminum (hydr) oxide coprecipitation to treat water contaminated with arsenate. **Journal of environmental quality**, v. 47, p.1339-1346, 2018.

VELOSO, R. W. *et al.* Seasonal impact on arsenic mobility and geochemistry in streams surrounding a gold mineralization area, Paracatu, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.109, p. 104390, 2019.

WAI, K. M. *et al.* Global atmospheric transport and source-receptor relationships for arsenic. **Environmental science & technology**, v. 50, p. 3714-3720, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Arsenic and Arsenic Compounds. **Environmental Health Criteria** 224, 2nd ed. Geneva 2001.

YU, H. *et al.* Aerosols from overseas rival domestic emissions over North America. **Science**, v. 337, p. 566-569, 2012.

## **CAPÍTULO 1**

### **.ANÁLISES TÉRMICAS E ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS**

## RESUMO

Entre as estratégias de tratamento de efluentes contaminados por As destaca-se a co-precipitação com (hidr)óxidos de Fe e Al. Barreiras geoquímicas formadas por esses (hidr)óxidos também são consideradas eficientes para imobilizar o As, em razão da alta afinidade deste elemento pelo Fe. No entanto, pouco se conhece o efeito da temperatura sobre essas barreiras a curto e longo prazo, assim, desconhecendo sua eficiência e durabilidade diante altas temperaturas. Assim, o objetivo desse trabalho foi verificar a estabilidade de barreiras geoquímicas submetidas a tratamentos térmicos e sua eficiência na retenção de As. Foi realizada uma síntese de (hidr)óxidos de Fe e Al em solução contaminada com diferentes concentrações (50 e 500 mg L<sup>-1</sup>) de arsênio, por precipitação a pH 8, a partir de sais de Fe e Al. Para tanto, foram utilizados FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O. Amostras dos precipitados foram analisadas por DRX e FTIR em temperatura ambiente (25 °C) e após aquecimento (900°C). As fases minerais detectadas por DRX foram: hematita (Hm); goethita (Gt); magnetita (Mn); ferrihidrita (Fh); sulfeto de ferro (FeS); maghemita (Mg); alumina (Al); gibbsita (Gb); lepidocrocita (Lp) e bayerita (Ba). A técnica de FTIR confirmou espectros vibracionais referentes a todos os minerais detectado por DRX, sendo também possível demonstrar as diferenças dos picos vibracionais entre os tratamentos com e sem tratamento térmico. As análises de thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG) and differential exploratory calorimetry (DSC), também demonstraram os picos endo e exotérmicos específicos para as transformações de fases.

**Palavras-chave:** transformações de fases; termogravimetria; (hidr)óxidos; arsênio.

## ABSTRACT

Among the strategies for treating effluents contaminated by As, co-precipitation with Fe and Al (hydro)oxides stands out. Geochemical barriers formed by these (hydro)oxides are also considered efficient to immobilize As, due to the high flow of this element by Fe. However, little is known about the effect of temperature on these barriers in the short and long term, thus ignoring their efficiency and durability in the face of high temperatures. Thus, the objective of this work was to verify the stability of geochemical barriers maintained to thermal treatments and their efficiency in the retention of As. A synthesis of Fe and Al (hydro)oxides in contaminated solution with different concentrations (50 and 500 mg L<sup>-1</sup>) of arsenic, by precipitation at pH 8, from Fe and Al salts. For this purpose, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O P.A. Samples of the precipitates were the result of XRD and FTIR at room temperature (25 °C) and after heating (900 °C). The mineral phases detected by XRD were: hematite (Hm); goethite (Gt); magnetite (Mn); ferrihydrite (Fh); iron sulfide (FeS); maghemite (Mg); alumina (Al); gibbsite (Gb); lepidocrocite (Lp) and bayerite (Ba). The FTIR technique confirmed vibrational spectra for all minerals detected by XRD, and it was also possible to demonstrate the difference in vibrational peaks between treatments with and without heat treatment. The thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG) and differential exploratory calorimetry (DSC) analyzes also account for specific endo and exothermic peaks for phase transformations.

**Keywords:** phasetransformations; thermogravimetry; (hydro)oxides; arsenic.

## 1. INTRODUÇÃO

As análises térmicas como a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) são técnicas muito utilizadas em pesquisas de materiais nanoestruturados. Processos de cristalização de fases amorfas, decomposição de materiais orgânicos, mudanças de fases no processo de crescimento vegetal, entre outros, podem ser melhor compreendidos pelo uso de análises térmicas (CAMENAR et al., 2018). Portanto, essas técnicas possuem grande relevância para a compreensão das propriedades dos materiais (SREEJA; JOY, 2007).

Analisando o comportamento de fases de hidróxidos de Fe e Al, puros e mistos, submetidos a análises térmicas (TG e DTA), Camenar et al. (2018) constataram um evento endotérmico entre 300 e 450 °C apenas nas amostras de hidróxido de alumínio puro. No entanto, tal evento não foi detectado em amostra de hidróxido de ferro puro. De acordo com os autores, tal evento endotérmico se deve à desidroxilação do hidróxido de alumínio. O estudo também verificou que quanto mais cristalina a amostra menor era a temperatura dos picos endotérmicos referentes à desidroxilação de hidróxidos férricos para a formação da hematita nas curvas de DTA.

Análises térmicas em hidróxidos de ferro e alumínio também foram realizadas por Cunha e Corrêa (2011), como objetivo de sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) a partir de resíduo do refino de bauxita (lama vermelha). Este resíduo continha gibbsita, hematita, anatásio, goethita e sodalita, com potencial para adsorção de metais pesados. Os autores observaram que a decomposição endotérmica ocorre em três fases: (I) perda de água interlamelar e de moléculas de água adsorvidos na superfície do material (mineral); (II) decomposição de parte das hidroxilas das lamelas, (III) decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato. A primeira etapa tem início na temperatura ambiente até 272 °C, com perda de massa de aproximadamente 14%. A segunda etapa inicia a 272 °C vai até 372 °C, seguida da terceira etapa que vai até 514 °C, sendo essas duas últimas responsáveis pela perda de massa de aproximadamente 19%.

As informações obtidas podem ser úteis na tomada de decisão para descarte de rejeitos contendo Asbem como para o desenvolvimento de tecnologias para tratamento de efluentes da Drenagem ácida de Minas (DAM), contaminados com As.

Portanto, este estudo tem como objetivo verificar possíveis transformações de fases e a estabilidade do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al submetidos a tratamentos térmicos.

## **2.MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Síntese de (hidr)óxidos de ferro e alumínio co-precipitados com As**

Foram realizadas sínteses de (hidr)óxidos de Fe e Al, a partir de soluções de sais de Fe e Al, contaminadas com diferentes concentrações de arsênio. A síntese foi realizada conforme metodologia proposta por Vasques (2017) no laboratório de Recuperação Ambiental do Departamento de Solos, da Universidade Federal de Viçosa, por precipitação a pH 8, a partir de sulfatos de Fe(II), Fe(III) e Al, respectivamente  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , reagentes p.a. Essa metodologia foi adaptada de Schwertmann & Cornell (2008) para a síntese de goethitas com substituição isomórfica de Fe por Al, porém utilizando cloretos a pH 11,7. A alteração dos reagentes, de cloretos para sulfatos, foi realizada com o intuito de melhor representar as condições de DAM. Já o pH foi mantido em 8 para se adequar à faixa tolerável para lançamento de efluentes, que vai de 5 a 9 (CONAMA, 2011), sendo também o limite superior da faixa de mínima atividade do Fe em solução (Lindsay, 1979).

O experimento de Vasques et al. (2018) foi constituído por 24 tratamentos, decorrentes de fatorial com duas valências do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), três relações molares Fe:Al (100:0; 80:20 e 60:40), duas valências do arsênio ( $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$ ) e duas concentrações de As (50 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ ), em triplicata. Além disso foram considerados mais 6 tratamentos, em duplicata, sendo as três relações Fe:Al para ambas as valências do Fe, na ausência de As (Tabela 1).

**Tabela 1.** Combinações dos fatores nos tratamentos

| Tratamento | Fe(II):Al:As(III) | Fe(II):Al:As(V) | Fe(III):Al:As(III) | Fe(III):Al:As(V) |
|------------|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| T 1.1      | 100:0:0,51        |                 |                    |                  |
| T 1.2      | 100:0:5,12        |                 |                    |                  |
| T 1.3      | 80:20:0,51        |                 |                    |                  |
| T 1.4      | 80:20:5,12        |                 |                    |                  |
| T 1.5      | 60:40:0,51        |                 |                    |                  |
| T 1.6      | 60:40:5,12        |                 |                    |                  |
| T 2.1      |                   | 100:0:0,51      |                    |                  |
| T 2.2      |                   | 100:0:5,12      |                    |                  |
| T 2.3      |                   | 80:20:0,51      |                    |                  |
| T 2.4      |                   | 80:20:5,12      |                    |                  |
| T 2.5      |                   | 60:40:0,51      |                    |                  |
| T 2.6      |                   | 60:40:5,12      |                    |                  |
| T 3.1      |                   |                 | 100:0:0,51         |                  |
| T 3.2      |                   |                 | 100:0:5,12         |                  |
| T 3.3      |                   |                 | 80:20:0,51         |                  |
| T 3.4      |                   |                 | 80:20:5,12         |                  |
| T 3.5      |                   |                 | 60:40:0,51         |                  |
| T 3.6      |                   |                 | 60:40:5,12         |                  |
| T 4.1      |                   |                 |                    | 100:0:0,51       |
| T 4.2      |                   |                 |                    | 100:0:5,12       |
| T 4.3      |                   |                 |                    | 80:20:0,51       |
| T 4.4      |                   |                 |                    | 80:20:5,12       |
| T 4.5      |                   |                 |                    | 60:40:0,51       |
| T 4.6      |                   |                 |                    | 60:40:5,12       |

## 2.2 Análise termogravimétrica, termogravimetria derivada (e a calorimetria exploratória diferencial).

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis da Universidade Federal da Paraíba. O equipamento utilizado foi o Analisador Térmico Simultâneo do modelo STD 650 da TA instruments.

Foram utilizados 10mg das amostras ((hidr)óxidos de ferro e alumínio co-precipitados com As), para a realização das seguintes análises: a) TG: variação da massa em função da temperatura ou tempo; b) DTG: derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo e da temperatura e, ; c) DSC: (calorimetria

exploratória diferencial) utilizada para cálculo de variação de entalpia, energia e capacidade de calor associados às transições de fases mineralógicas. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 0 a 900°C. O objetivo dessa análise foi provocar transformações de fases nas amostras e identificar as temperaturas onde ocorreram as transformações.

### **2.3 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de FTIR também foram realizadas no LABFILM da UFPB, em Espectrofotômetro de Infravermelho IR Tracer – 100 da Shimadzu. Para o procedimento foram confeccionadas pastilhas com 1 mg das amostras (hidróxidos de ferro e alumínio co-precipitados com As misturadas com 100 mg de Brometo de Potássio (KBr) como aglutinante em prensa hidráulica. Após esse procedimento as pastilhas foram submetidas e analisadas no Espectrofotômetro com varredura entre 12000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Essa análise foi realizada com amostras antes e depois de submetidas às análises térmicas.

### **2.4 Análise de Difractometria de raios X**

As análises mineralógicas foram realizadas no laboratório de mineralogia do Instituto Nacional do Semiárido (INSA). As amostras foram montadas em lâminas de pó e, em seguida, submetidas a difração de raio-X em difratômetro D-2 Phaser, com os seguintes parâmetros: fenda de 1,0 mm, intervalo angular ( $2\theta$ ) 5 - 70°, tempo de 2,0 s, passo de 0.0125, "anti-scatterslit", "faca" de 1,0 mm e abertura de detector de 3,0° (99 canais). A identificação das fases minerais foi realizada no programa EVA do D2 Phaser Bruker®. Essa análise foi realizada nas amostras antes e após aquecimento.

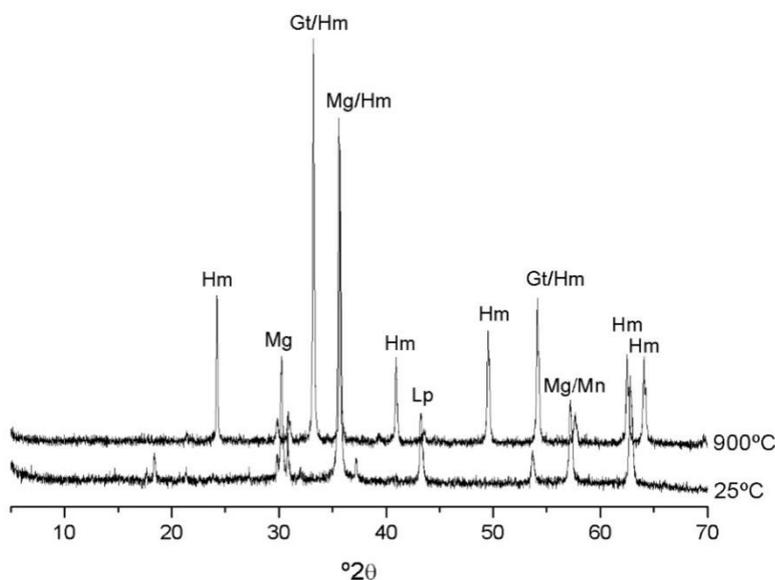
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difratometria de raios X

Na figura 1, correspondente ao tratamento 1.1 (relação molar Fe:Al:As = 100:0:0,51) a 25° (sem aquecimento) e 900 ° (com aquecimento), pode se observar que a hematita foi a fase dominante no tratamento com aquecimento.

Isto se deve ao processo de desidroxilação e/ou perda de água pela elevação da temperatura ocasionando mudanças de fase nos óxidos de ferro percussores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Resultados semelhantes foram encontrados por Antunes et al. (2011) com a utilização de lama vermelha. Os autores observaram a conversão de goethita a hematita, com a elevação da temperatura de 400 a 600 ° C.



**Figura 1.** Padrões de raio X para o tratamento 1 :relação molar Fe(II):Al:As(III) = 100:0:0,51. 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Mg: Maghemita; Gt: Goethita; Lp: Lepidocrocita; Mn: Magnetita.

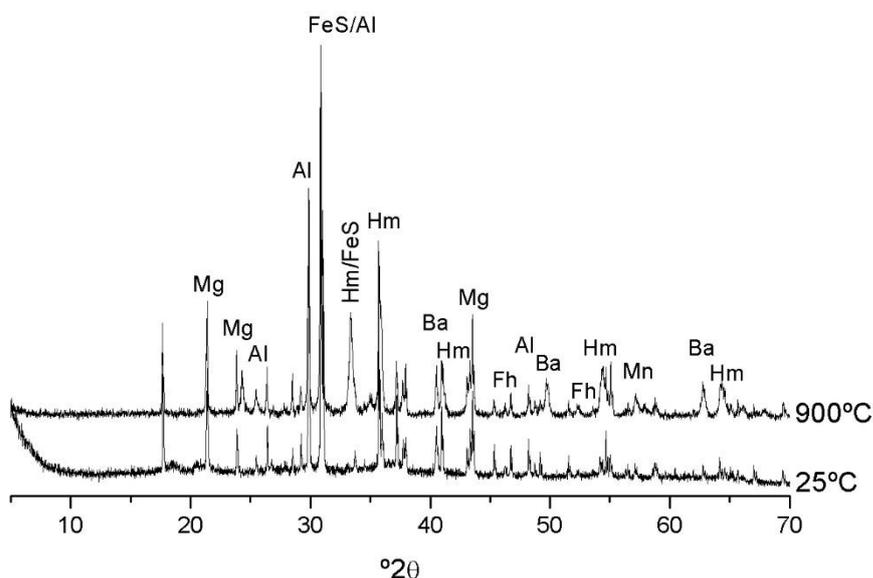
Há Lepidocrocita foi identificada no tratamento sem aquecimento (Figura 1). A formação desse óxido pode ter sido favorecida pela concentração de As (III) = 0,51 e

ausência de Al nesse tratamento (VASQUES, 2017). O aparecimento de picos de maghemita ou magnetita também está associado à ausência de Al no tratamento. De acordo com Freitas et al. (2016) a presença de Al interfere na estabilidade do As impedindo transformações de fases nos minerais co-precipitados.

Na figura 2 correspondente ao tratamento 1.6 (Relação molar Fe (II):Al:As(III) = 60: 40: 5,12) foi identificado picos de bayerita, o que indica precipitação de Al em fases discretas em razão da maior quantidade de Al nesse tratamento.

No entanto, de acordo com Mello et al. (2017) outro fator importante para a formação da bayerita é a adsorção do As no Al provocando a segregação desse último dos (hidr)óxidos de Fe, assim contribuindo para que haja a formação de uma fase aluminosa. No tratamento com aquecimento, se observa picos de ferrihidrita (Fh) e também de hematita devido à transformação de fases pelo aumento de temperatura como já foi discutido anteriormente.

A persistência da ferridrita após o tratamento térmico pode ser atribuída à presença de Al e As em maiores concentrações neste tratamento. O papel do Al retardando a formação de hematita já foi observada por outros autores (FREITAS et al., 2016; WANG, et al., 2022), assim como o papel do As impedindo a conversão de ferridrita a hematita, por aquecimento, também corrobora os resultados obtidos por (SOUZA, 2022).



**Figura 2.** Padrões de raio X para o tratamento 1.6 (Fe (II) = 60: Al = 40: As (III) =5,12). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Ba: Bayerita; Al: Alunita; FeS: Sulfato de Ferro; Mg: Maghemita; Mn: Magnetita.

O aparecimento de picos de maghemita ou magnetita no tratamento 1.6 (Figura 2), ou seja, na presença do Al, em especial nas amostras com aquecimento, contrasta com a afirmação de Freitas et al. (2016). Isto pode estar associado à transformação de fases provocada pela elevação da temperatura.

De acordo com Butler (1998) a faixa de temperatura para a transformação de fase de magnetita para maghemita e desta para hematita é de cerca de 600 a 680°C.

Fauzi e Ratnawulan (2021) estudando transformações de fases de óxidos de ferro submetidos a calcinação, concluíram que na faixa de 300° a magnetita é formada, e na faixa de 500° foi observado maghemita e hematita. Resultados semelhantes obtiveram Viegas et al. (2020) calcinando lama vermelha, nesse estudo foi identificado surgimento de hematita e maghemita entre 500 a 600 °C.

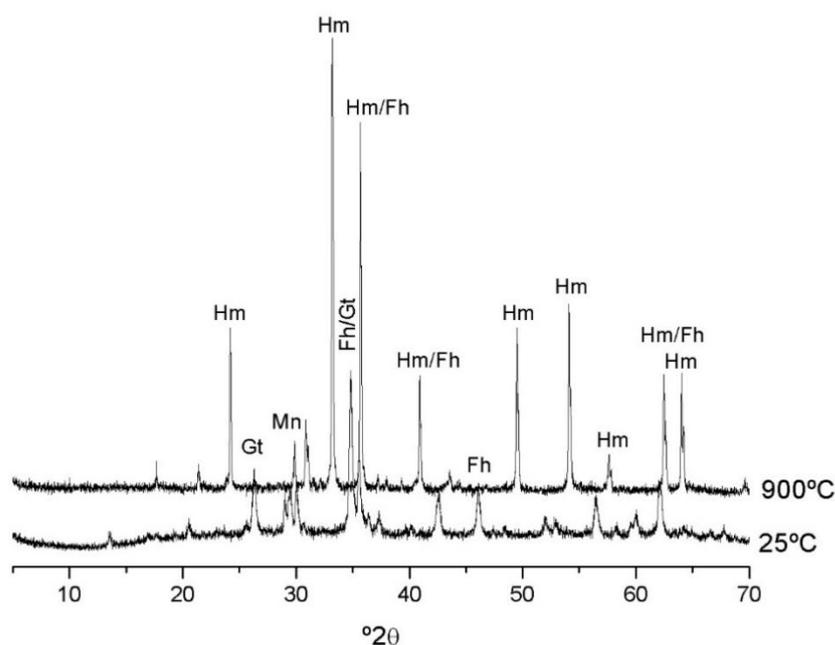
A transformação de fase de magnetita para maghemita e desta para hematita pressupões a oxidação do Fe(II). Com o aumento da temperatura ocorre oxidação e

consequentemente vibração e transferência de cátions na superfície dos cristais e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  (CORNELL: SCHWERTMANN, 2003).

No tratamento 2.1 ( $\text{Fe(II):Al:As(V)} = 100:0:0,51$ ) verifica-se a presença de hematita na amostra sobre aquecimento, mas apenas goethita e ferrihidrita na amostra sem aquecimento (Figura 3). Isto atesta, uma vez mais, a transformação de fases de goethita e ferrihidrita para hematita com a elevação da temperatura.

No tratamento 2.5 ( $\text{Fe(II):Al:As(V)} = 60:40:0,51$ ) foram identificados picos de alunita nas amostras com e sem aquecimento (Figura 4).

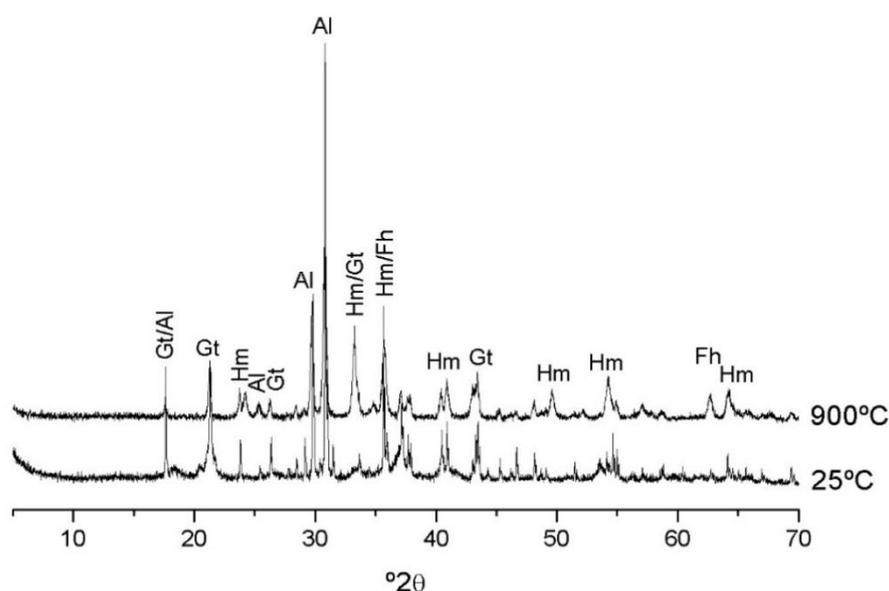
Neste caso, porém, a goethita se mantém na amostra com aquecimento, o que pode ser atribuído à maior presença de Al nesse tratamento



**Figura 3.** Padrões de raio X para o tratamento 2.1 ( $\text{Fe(II)} = 100$ :  $\text{Al} = 0$ :  $\text{As(V)} = 0,51$ ). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferrihidrita; Mn: Magnetita; Gt: Goethita.

No tratamento 2.5 ( $\text{Fe(II):Al:As(V)} = 60:40:0,51$ ) o difratograma acusou picos de alunita nas amostras com e sem aquecimento (Figura 4). A presença desse mineral se deve ao maior teor de Al nesse tratamento em relação ao tratamento 2.1 ( $\text{Fe(II):Al:As(V)} = 100:0:0,51$ ). A maior presença de picos de hematita na amostra com aquecimento, em relação à sem aquecimento, também indica transformações

de fases nesse tratamento (2.5) com a elevação da temperatura, possivelmente de ferrihidrita para hematita.



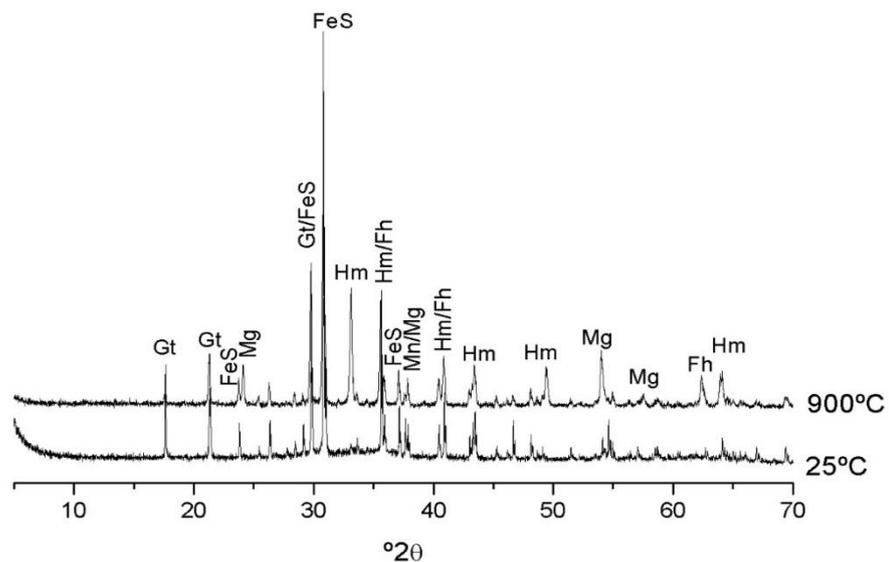
**Figura 4.** Padrões de raio X para o tratamento 2.5 (Fe (II) = 60: Al = 40: As (V) =0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita;Gt: Goethita; Al: Alunita.

Neste caso, porém, a goethita se mantém na amostra com aquecimento, o que pode ser atribuído à maior presença de Al nesse tratamento. É provável que essa goethita apresente alto grau de substituição isomórfica de Fe por Al (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), o que dificulta sua conversão a hematita.

De fato, o maior alargamento dos picos de goethita no tratamento 2.5, atesta seu maior grau de substituição isomórfica, uma vez que a presença de Al pode alargar o pico de difração devido ao efeito de tensão (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Picos largos de goethita, devido a presença do Al, também foram verificados em amostras de minérios de diferentes estados brasileiros (AVELAR, 2011).

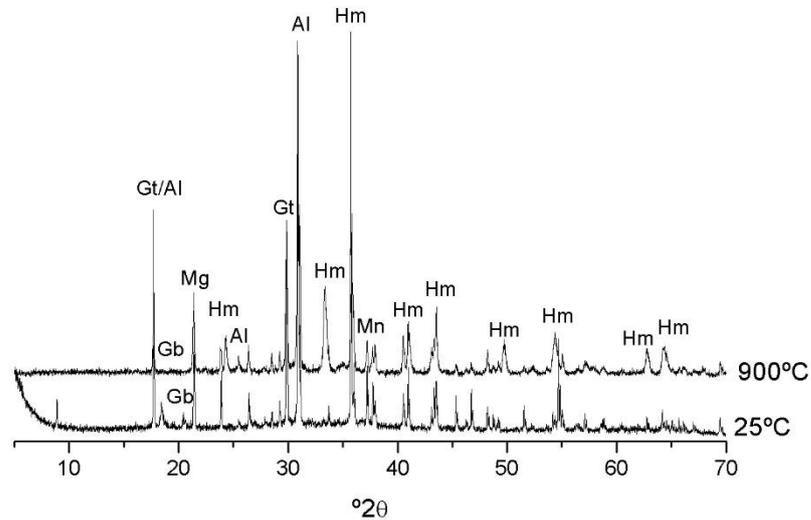
No tratamento 3.1 (Fe(III):Al:As(III) = 100:0:0,51) ospicos mais intensos, e em maior número, de hematita emaghemita,nas amostras submetidas a tratamento térmico,novamente sugere transformações de fases com o aumento da

temperatura(Figura 5). A conversão de óxidos de Fe(III) amaghemita e hematita, pelo aumento da temperatura, já era esperada e está de acordo com relatos de outros autores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SCHWERTMANN; CORNELL, 2010).



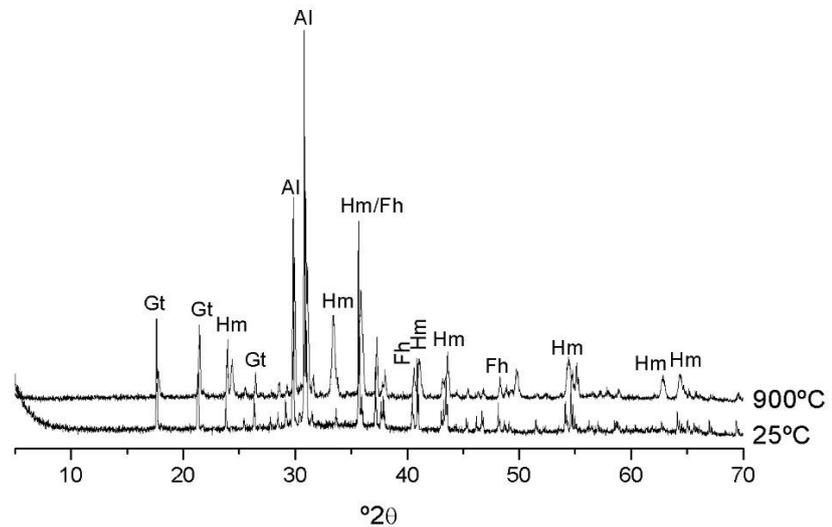
**Figura 5.** Padrões de raio X para o tratamento 3.1 (Fe (III) = 100: Al = 0: As (III) =0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mg: Maghemita; Gt: Goetita; FeS: Sulfato de Ferro.

No tratamento 3.6 (Fe(III):Al:As(III) = 60:40:5,12) foram detectados picos de gibbsita na amostra sem aquecimento (25 °C), o que indica a precipitação do Al em razão do alto teor de Al nesse tratamento (Figura 6). Os picos de gibbsita desaparecem na amostra com aquecimento. A gibbsita se decompõe em boehmita, na faixa de 250°C e ambas se convertem totalmente para outras fases de óxidos de Al a 360 °C (KLOPROGGE et al., 2002; SAMAL; BANDOPADHYAY, 2015; VIEGAS et al., 2020). Tal fato pode ajudar a explicar formação de alunita nas amostras sob aquecimento.

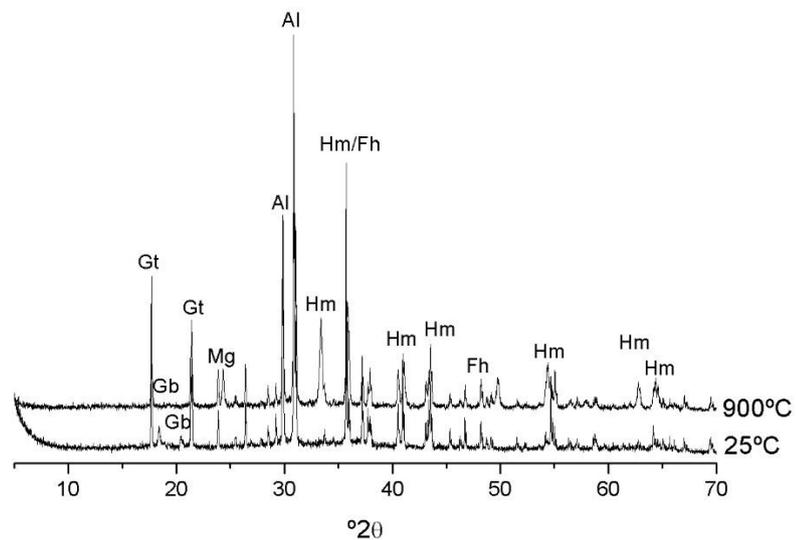


**Figura 6.** Padrões de raio X para o tratamento 3.6 (Fe (III) = 60: Al = 40: As (III) =5,12). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Mg: Maghemita; Gt: Goetita; Al: Alunita; Gb: Gibbsita.

Os tratamentos 4.4.5Fe(III):Al:As(V) = 60:40:0,51 e 60:40:5,12, respectivamente) também revelam transformações de fases devidas ao tratamento térmico (Figuras 7 e 8). A goethita se mantém na amostra com aquecimento, corroborando os efeitos do Al e As na estabilidade das goethitas com substituição isomórfica.



**Figura 7.** Padrões de raio X para o tratamento 4.4 (Fe (III) = 80: Al = 20: As (V) = 5,12) 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Gt: Goethita; Al: Alunita.



**Figura 8.** Padrões de raio X para o tratamento 4.5 (Fe (III) = 60: Al = 40: As (V) = 0,51). 900 ° (com aquecimento) 25 ° (sem aquecimento). Hm: Hematita; Fh: ferridrita; Mg: Maghemita; Gt: Goethita; Al: Alunita; Gb: Gibbisita

Em suma, as análises de DRX corroboram que o tratamento térmico provoca alterações nas fases dos (hidr)óxidos de Fe e Al, bem como aumento da cristalinidade.

Disso decorre que quanto maior a temperatura de processamento maior será a cristalinidade e o tamanho dos cristais (BABAY et al., 2015). Xu et al., 2002, afirmam que com a elevação da temperatura acima de 240°C, o tamanho e a distribuição das partículas aumentam, e isto pode ser acompanhado por mudanças de fases distintas de óxidos de Fe e Al.

### 3.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

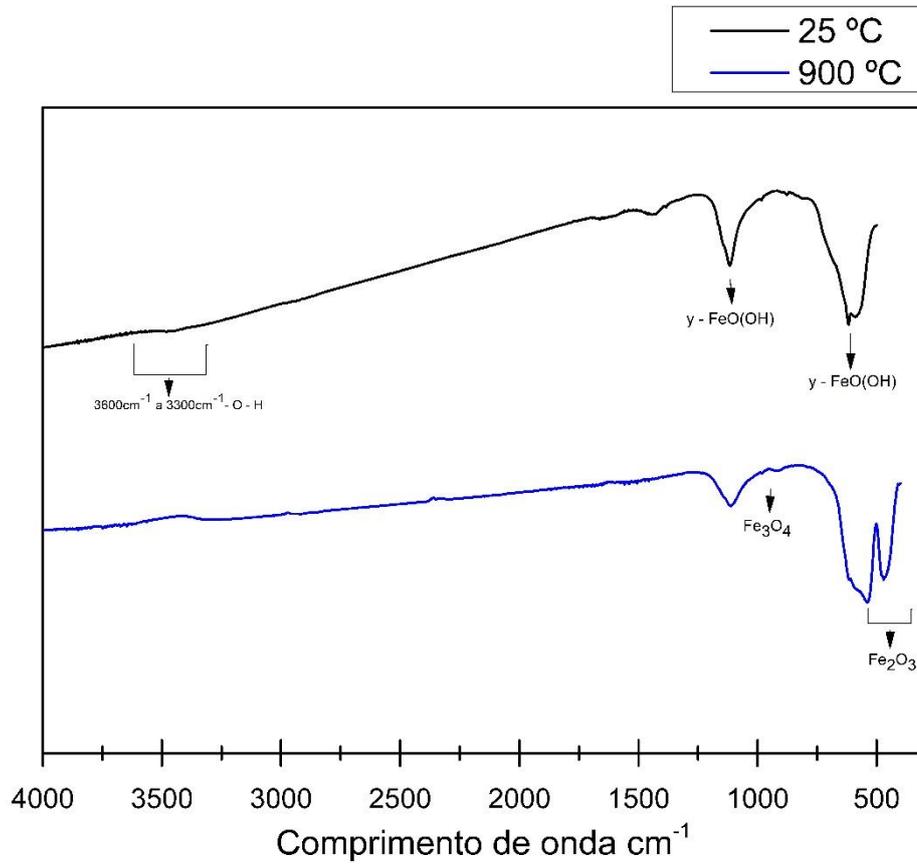
A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier permitiu revelar maiores detalhes da composição dos materiais. Os espectros dos óxidos de Fe e Al revelaram vibrações na região do infravermelho entre 3800  $\text{cm}^{-1}$  a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente para amostras sem aquecimento.

As vibrações correspondem ao estiramento das ligações O-H, típicas do processo de deformação da molécula da água adsorvida no mineral (BENTLEY et al., 1968; FERREIRA et al., 2007; CAMENAR et al., 2018). Esse comportamento é confirmado pela ausência de tais vibrações nas amostras após aquecimento.

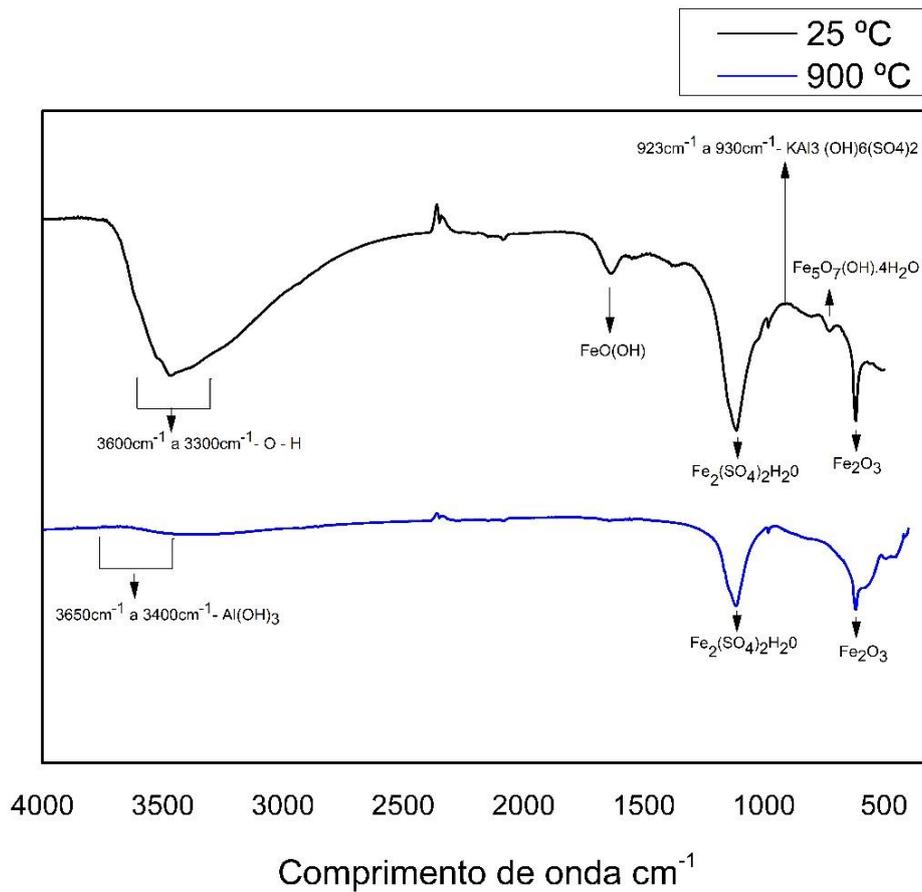
As vibrações do espectro características das fases de hidróxido de ferro II e III se encontram entre  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$  e correspondem à deformação do ângulo Fe-O-H de grupos de hidroxila estruturais. A vibração do espectro em  $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$  revela a ocorrência de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (SALAMI; ADEKOLA., 2002).

Tal vibração é pouco definida para o tratamento 1.1 (Fe(II):Al:As(III) = 100:0:0,51), o que pode ser atribuído provavelmente à ausência de substituição isomórfica de Fe por Al na goethita. Alguns autores consideram que essas vibrações são mais bem definidas em amostras com altos teores de Al, devido à ação estruturante do Al nas goethitas (EL CAMENAR et al., 2018).

As vibrações em  $\sim 573 \text{ cm}^{-1}$  são características da magnetita (JACINTO et al., 2007) e da hematita (SCHWERTMANN; CORNELL, 2003). De acordo com Schwertmann e Cornell (2003), três bandas de vibrações diferentes do Fe III podem ser atribuídas à hematita: em 561,25  $\text{cm}^{-1}$ , 472,53  $\text{cm}^{-1}$  e 447,45  $\text{cm}^{-1}$ .



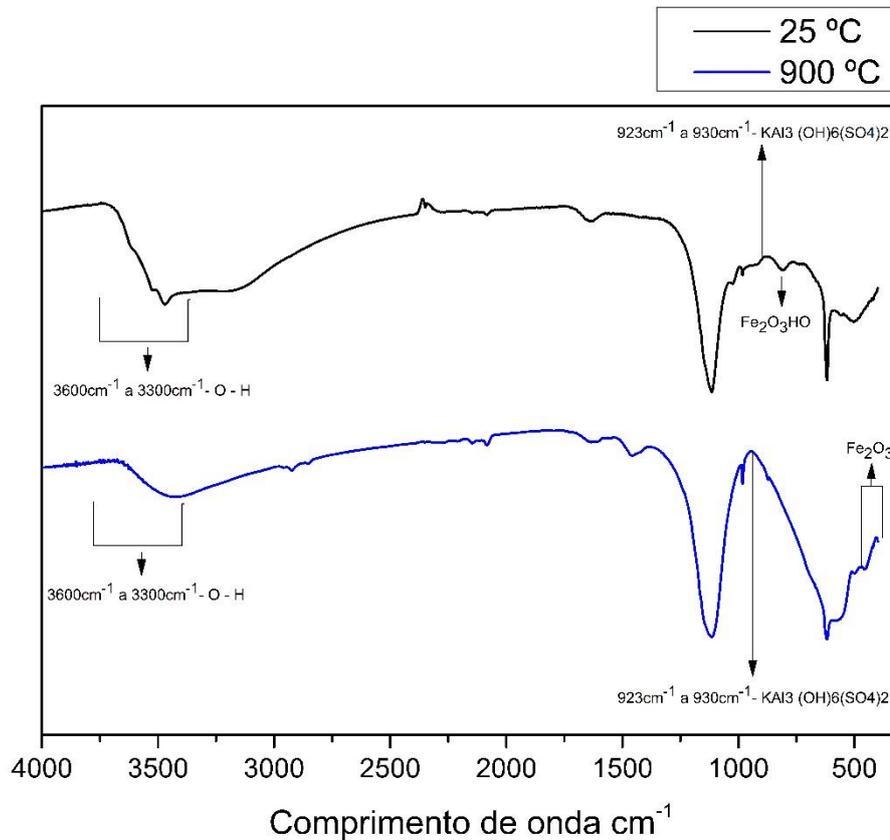
**Figura 9.** Espectro de infravermelho do tratamento 1.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).



**Figura 10.** Espectro de infravermelho do tratamento 1.6: Fe (II) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).

No tratamento 1.6, na amostra com aquecimento, foi observada vibração característica de bayerita entre  $3650\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . A presença da bayerita apenas na amostra com aquecimento pode ser atribuída à decomposição de minerais de transição como a alunita que foi identificada na amostra sem aquecimento. Este resultado corrobora o trabalho de Safaei (2022), que identificou a conversão de alunita a bayerita quando a amostra era submetida a tratamento térmico.

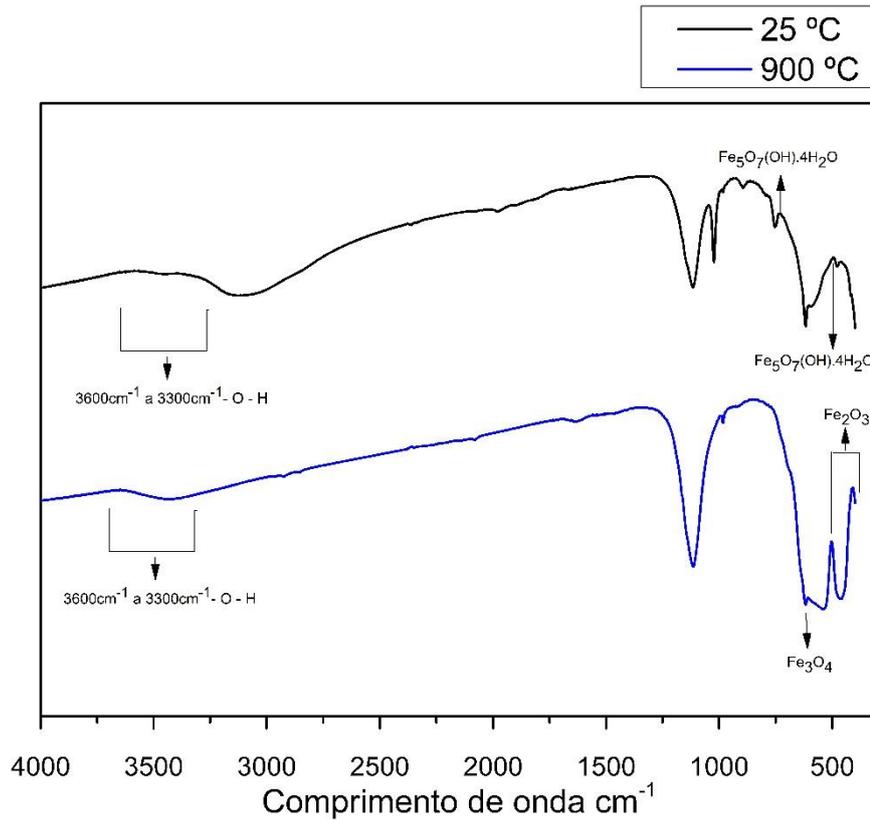
No tratamento 2.1 verificou-se picos de ferrihidrita, a  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ , na amostra sem aquecimento (Figura 11). Já na amostra com aquecimento se observa uma deformação das bandas, manifestando picos de maghemita  $\sim 590\text{ cm}^{-1}$  e hematita  $634\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido à decomposição da ferrihidrita. A conversão de ferrihidrita a hematita também foi detectada nos difratogramas de Raios X (Figura 3), o que parece ter sido facilitado pela ausência de Al nesse tratamento.



**Figura 11.** Espectro de infravermelho do tratamento 2.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento).

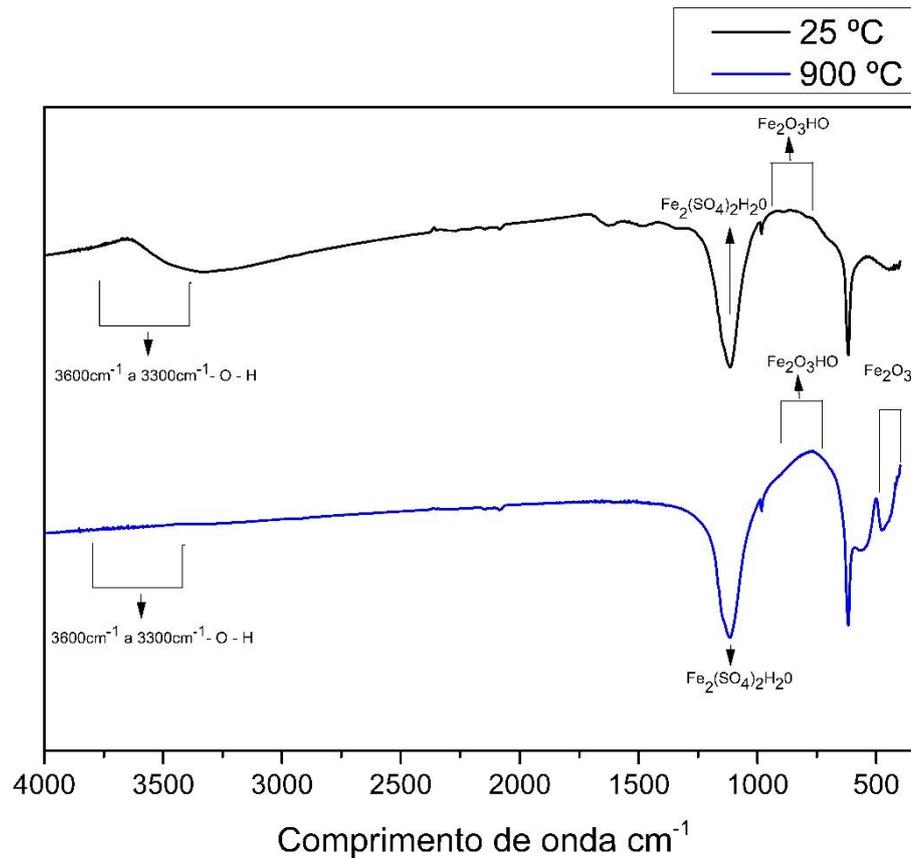
Um pico vibracional correspondente à goethita, em  $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ , foi detectado para o tratamento 2.5, mais nítido na amostra sem aquecimento (Figura 12).

Por outro lado, abanda correspondente à hematita ( $\sim 537, 476 \text{ cm}^{-1}$ ) é mais nítido na amostra com aquecimento, possivelmente em razão da conversão parcial de goethita e ferrihidrita. Em ambos os tratamentos, amostras com e sem aquecimento, se observou a presença das bandas de alunita  $\sim 923 \text{ cm}^{-1} \sim 930 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 12).



**Figura 12.** Espectro de infravermelho do tratamento 2.5: Fe (II) = 60; Al = 40; As (V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)

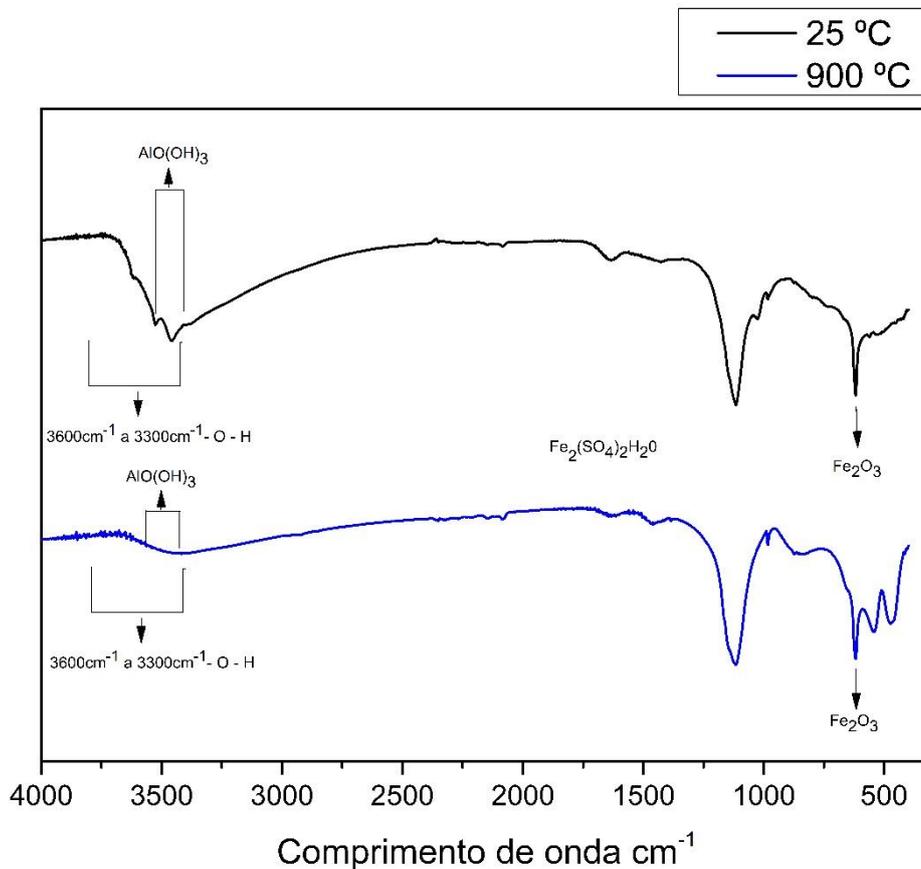
Na amostra sem aquecimento, referente ao tratamento 3.1, foram detectadas bandas vibracionais referentes à ferridrita, em ~ 480 cm<sup>-1</sup> (Figura 13).



**Figura 13.** Espectro de infravermelho do tratamento 3.1: Fe (III) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)

Por outro lado, na amostra com aquecimento, houve uma deformação do espectro, com bandas de maghemita, em  $573 \text{ cm}^{-1}$ , e hematita, em  $\sim 537, 476 \text{ cm}^{-1}$ .

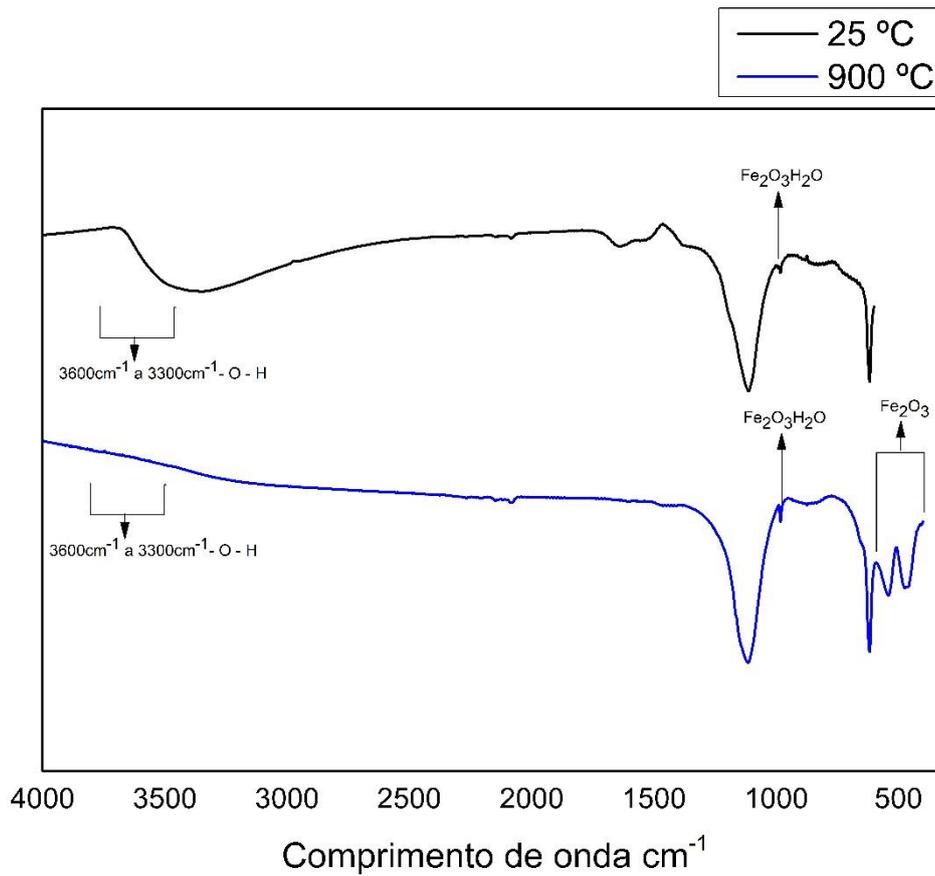
Bandas referentes à bayerita, entre  $3650 \text{ cm}^{-1}$  e  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , e também de hematita,  $537, 476 \text{ cm}^{-1}$ , foram detectadas nas amostras referentes ao tratamento 3.6, com ou sem aquecimento (Figura 14).



**Figura 14.** Espectro de infravermelho do tratamento 3.6: Fe (III) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)

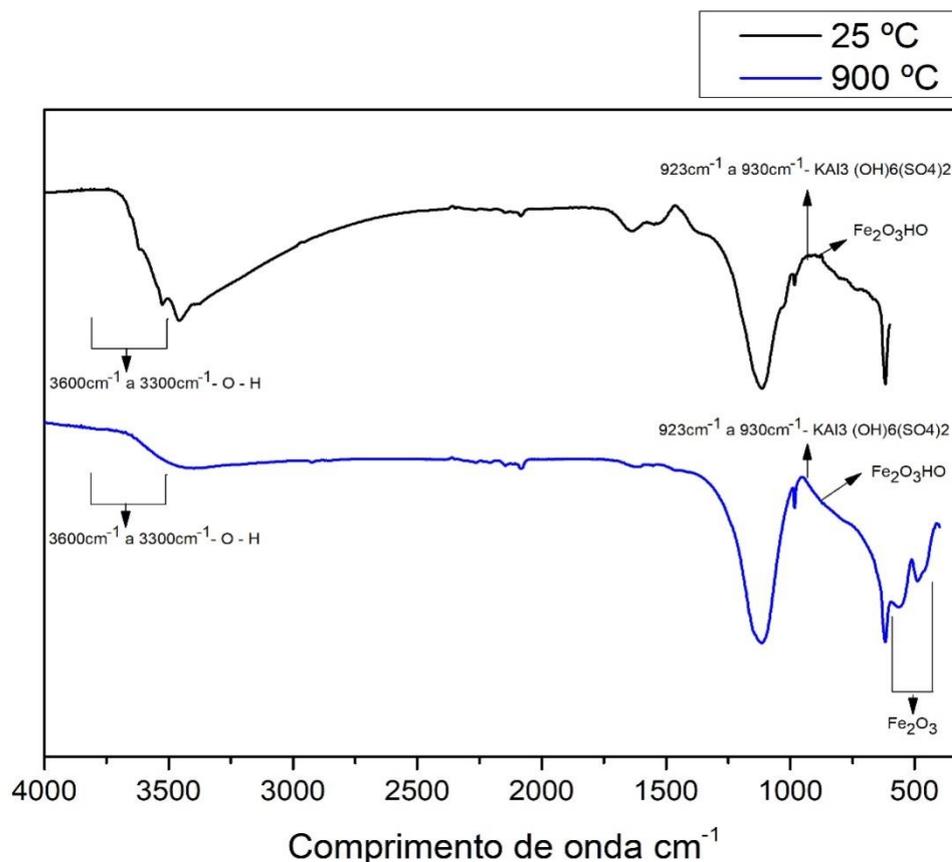
No tratamento 4.4 aparecem bandas de goethita, em  $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ , para ambas as amostras, com e sem aquecimento (Figura 15). Porém, somente na amostra com aquecimento se observou uma deformação da banda e expressão da banda de hematita em  $\sim 537, 476 \text{ cm}^{-1}$ .

Pode-se observar bandas de goethita  $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$  em ambos os tratamentos, já na amostra com aquecimento podemos ver o espectro da banda hematita  $\sim 537, 476 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 15).



**Figura 15.** Espectro de infravermelho do tratamento 4.4: Fe (III) = 80; Al = 20; As V) = 5,12. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)

Bandas de hematita (~ 537, 476  $\text{cm}^{-1}$ ), ferridrita (~ 480  $\text{cm}^{-1}$ ) e maghemita (573  $\text{cm}^{-1}$ ) foram identificadas na amostra com aquecimento, e de goethita (~ 890  $\text{cm}^{-1}$ ), em ambas as amostras do tratamento 4.5 (Figura 16).



**Figura 16.** Espectro de infravermelho do tratamento 4.5: Fe (III) = 60; Al = 40; As V) = 0,51. 900 °C (com aquecimento) 25 °C (sem aquecimento)

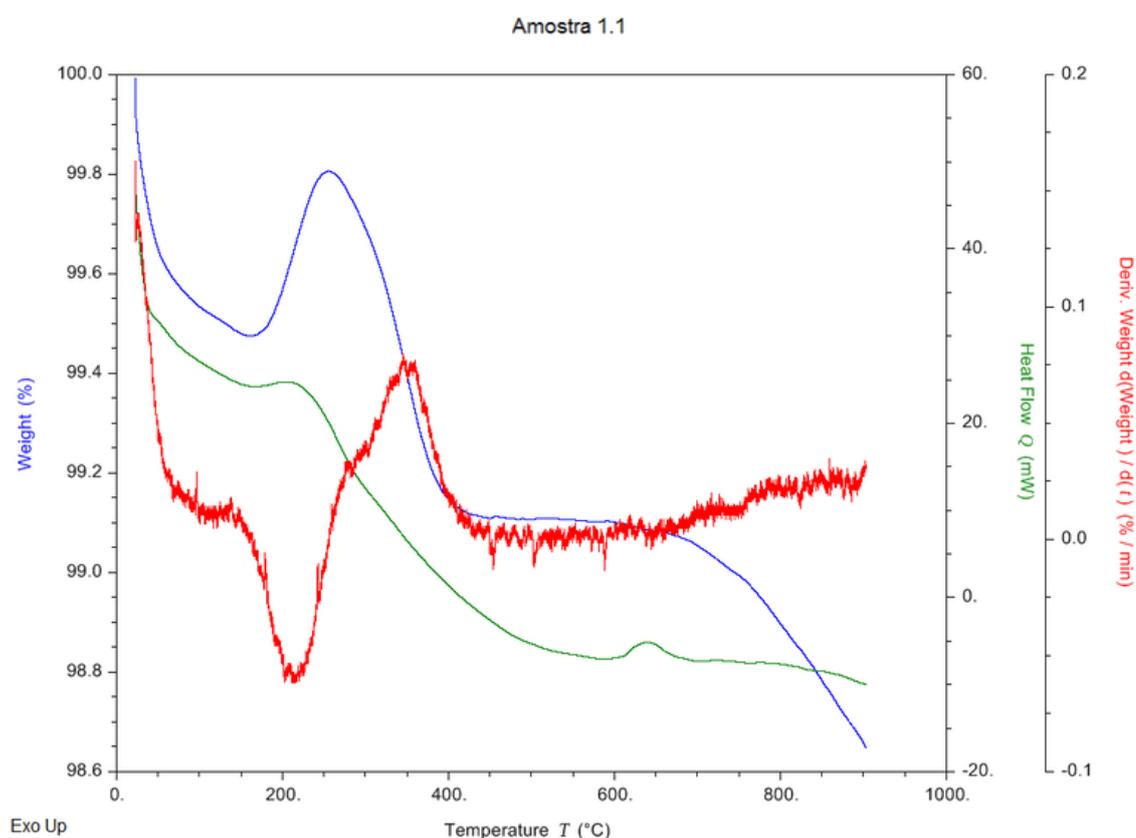
Em síntese, a análise de FTIR, possibilitou a identificação das fases minerais, bem como as transformações dessas fases devido ao tratamento térmico, corroborando os resultados de DRX.

### 3.3 Análises termogravimétricas. Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria (DSC)

A técnica da termogravimetria permitiu a verificação da variação de massa sofrida pelas amostras em função da temperatura. Na DTG (derivada da curva de TG) os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas onde ocorreu a perda de massa das amostras. A calorimetria exploratória diferencial DSC acompanha a análise térmica e é utilizada para cálculo de variação de entalpia,

energia e capacidade de calor que é associado com as transições de fases mineralógicas (BERNAL et al.,2002).

O termograma do tratamento 1.1 (Figura 17) mostra uma perda de massa inicial até 200°, a qual é atribuída a remoção de água fisicamente adsorvida (SCHWERTMANN; CORNELL, 2003). Esse processo de desidratação da amostra é comprovado pela presença de picos endotérmicos nas curvas de DSC e DTG. A partir de 200°C se observa um pico exotérmico que representa ganho de massa devido ao processo de oxidação e consequente transição de fase mineralógica (SCHWERTMANN; CORNELL, 2003). A temperatura final desse evento é caracterizada pela curva termogravimétrica a ~300°C, essa temperatura é relacionada com a transição de fase da goethita em hematita.



**Figura 17.** Termograma do tratamento 1.1: Fe (II) = 100; Al = 0; As (III) = 0,51

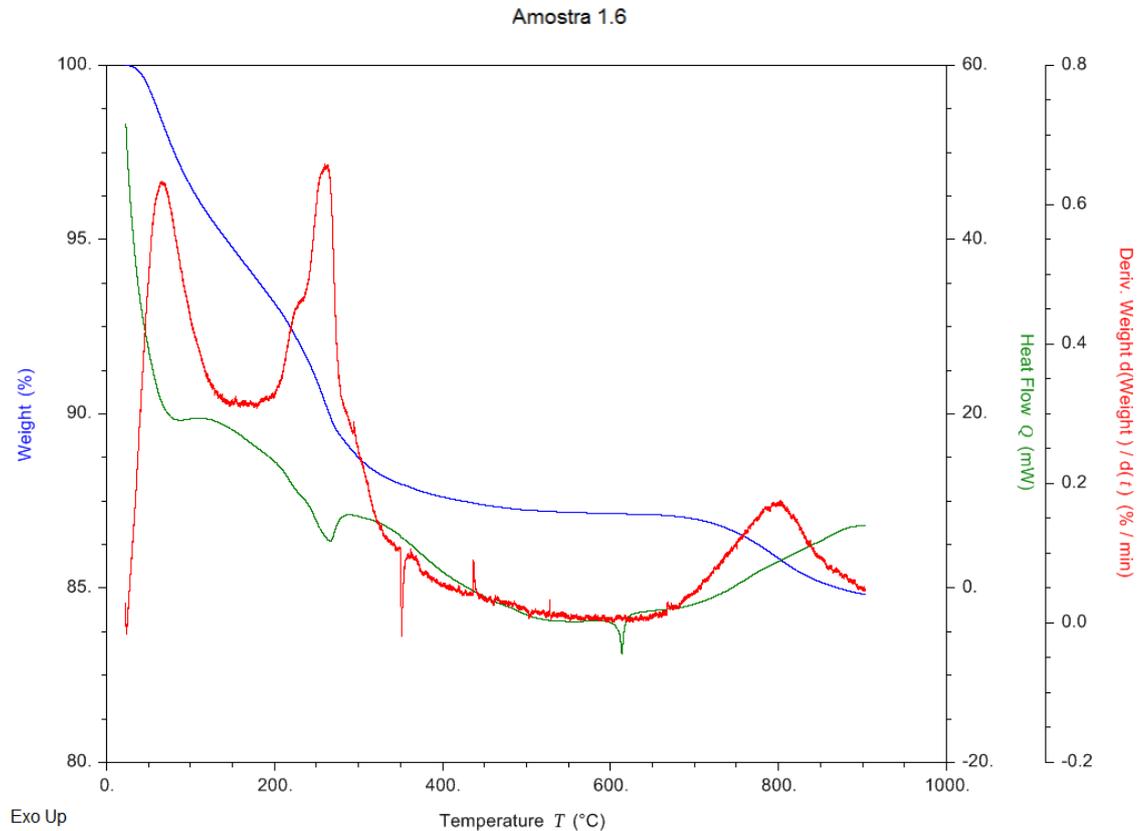
Gribov e Dolotov (2012) verificaram transição da goethita em hematita na faixa de temperatura entre 250 e 380°C. Também com goethita natural, Liu et al.,

(2013) observaram essa transformação de fase na faixa de 310°. Com goethita sintética, foram obtidos resultados semelhantes por Ponomar (2018) verificou essa transição a 270 °C e Saito et al. (2016) a 250 °C.

A partir de 300°C há perda de massa que corresponde ao pico endotérmico de TG que decresce até ~ 400° ficando estável até ~ 600 °C. Esse evento pode ser atribuído à transição da magnetita para hematita (POMONAR, 2018). Tal fato também pode ser comprovado pela curva de DTG que está coerente com a reação de oxidação ocorrida no fenômeno.

De acordo com o Cornell e Schwertmann. (2003), o processo de conversão térmica da magnetita para hematita se dá na faixa de ~ 370 a 600°C, com mudança na estrutura mineral de cúbica para hexagonal. Khan et al. (2015) também verificaram a transformação da magnetita sintética em hematita a 350, 400, 600 e 800°C.

No tratamento 1.6 (Fe(II):Al:As(III) = 60:40:5,12) foi constatada perda de massa na faixa entre 10 e 200 °C que está associada a perda de água adsorvida (Figura 18). A curva de DCS revelou um pico endotérmico a ~ 250 °C relacionado à oxidação do Fe(II) e indica a conversão da magnetita para magnetita.



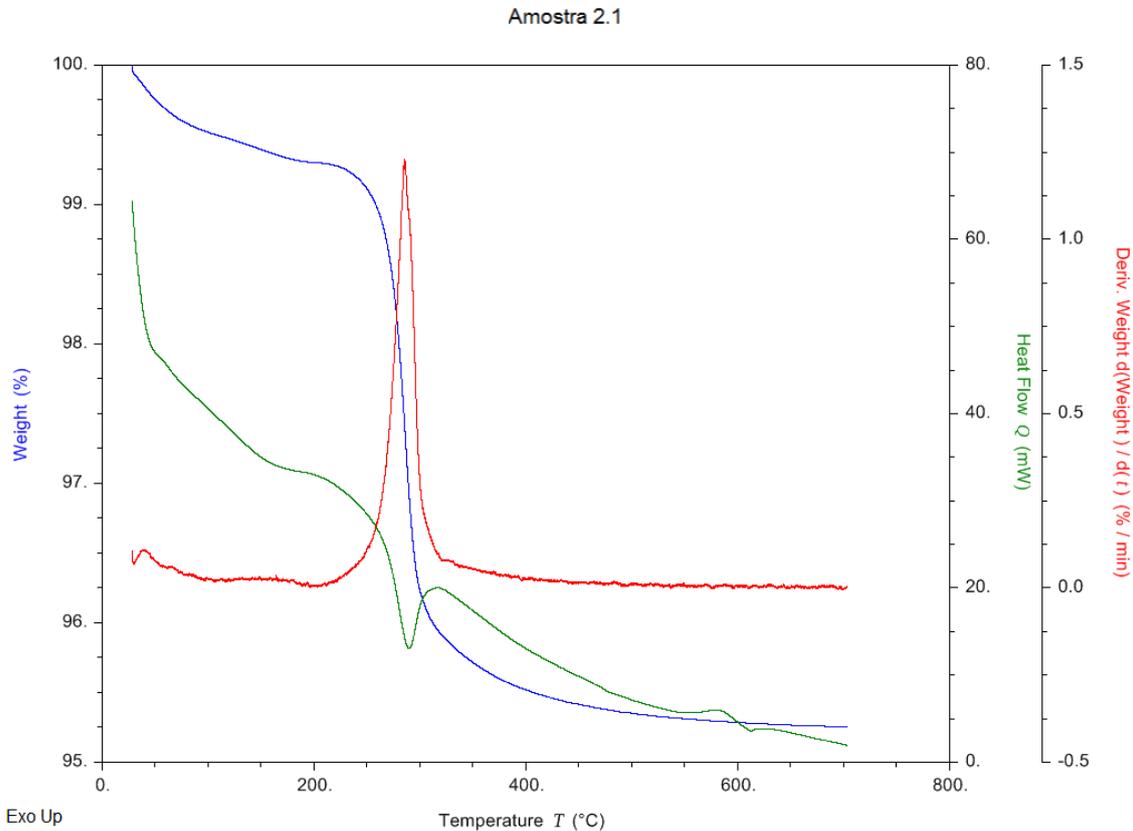
**Figura 18.** Termograma do tratamento 1.6: Fe (II) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12

Resultados semelhantes foram obtidos por Costa (2013), o qual verificou a transição de magnetita para maghemita, representada por pico endotérmico de DSC na faixa de 271,5 °C. O mesmo pico endotérmico, na faixa de ~ 300 °C, também pode ser atribuído à conversão de bayerita para alunita que foi detectada por DRX (Figura 2). Isfahani et al. (2019) trabalhando com nanocompostos sintéticos de alumínio, também observaram a conversão de bayerita a alumina em 292 °C na curva de DSC. De acordo com Manik et al. (2003) a bayerita se converte para fases de alumina ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em temperaturas na faixa de 350 °.

A presença dessas fases se deve ao alto teor de alumínio nesse tratamento. A perda de massa na faixa de 350 a 400 °C também pode ser atribuída à conversão da maghemita em hematita (Figura 18).

O termograma do tratamento 2.1 é apresentado na Figura 19. Na curva de TG foi identificado um pico endotérmico de perda de massa na faixa de 250 a 300 °C, o qual é associado à transformação de goethita em hematita ou magnetita (Figura 19).

A curva de DSC confirma essa mudança de fase e alteração na estrutura cristalina, e a DTG delimita bem as faixas de temperatura onde ocorrem a transformação.



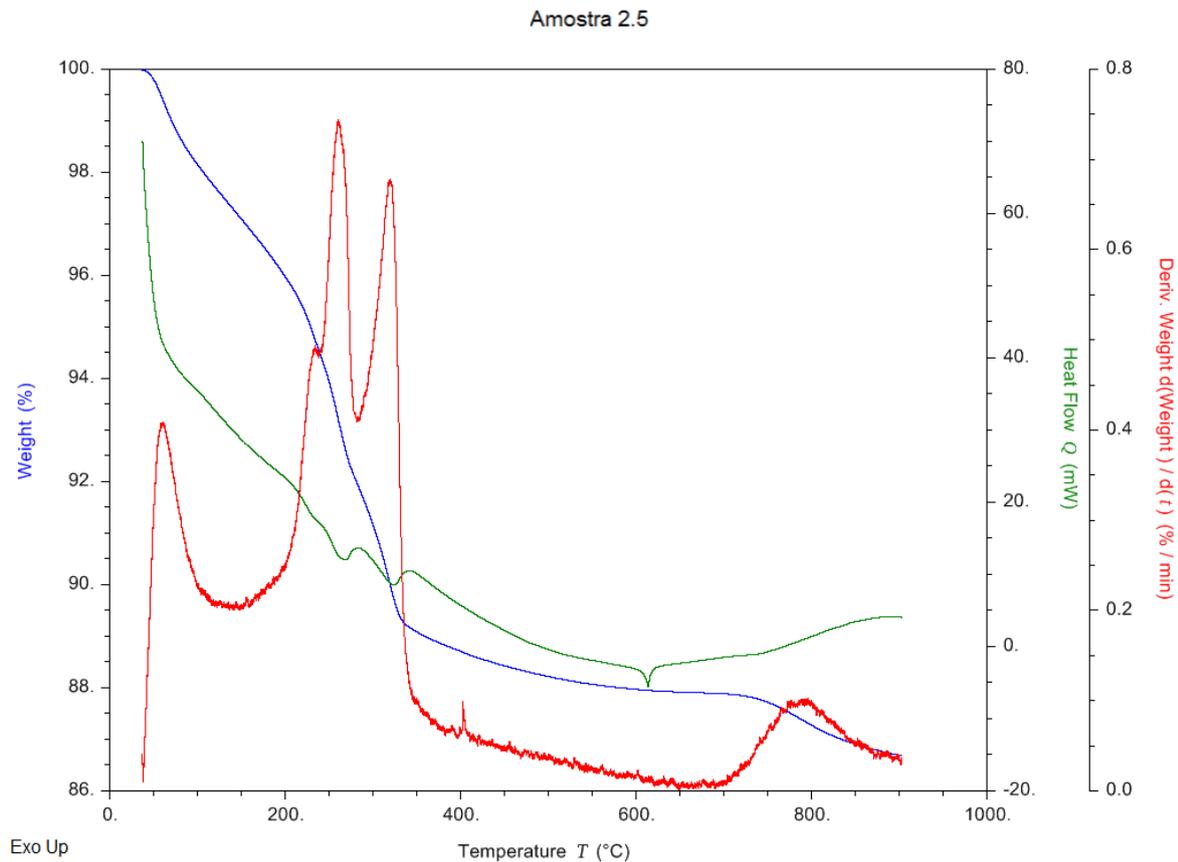
**Figura 19.** Termograma do tratamento 2.1: Fe (II) = 100; Al = 4; As (V) = 0,51

No termograma da figura 20, referente ao tratamento 2.5, a curva de TG indica perda de massa inicial devido a evaporação de água da amostra. De fato, tanto a conversão de goethita a hematita quanto a presença de alunita na amostra com aquecimento sugeridas na análise de DRX (Figura 4).

No termograma da figura 20, referente ao tratamento 2.5, a curva de TG indica perda de massa inicial devido a evaporação de água da amostra, conforme já comentado anteriormente. De fato, tanto a conversão de goethita a hematita quanto a presença de Alunita na amostra com aquecimento, foram sugeridas na análise de DRX (Figura 4).

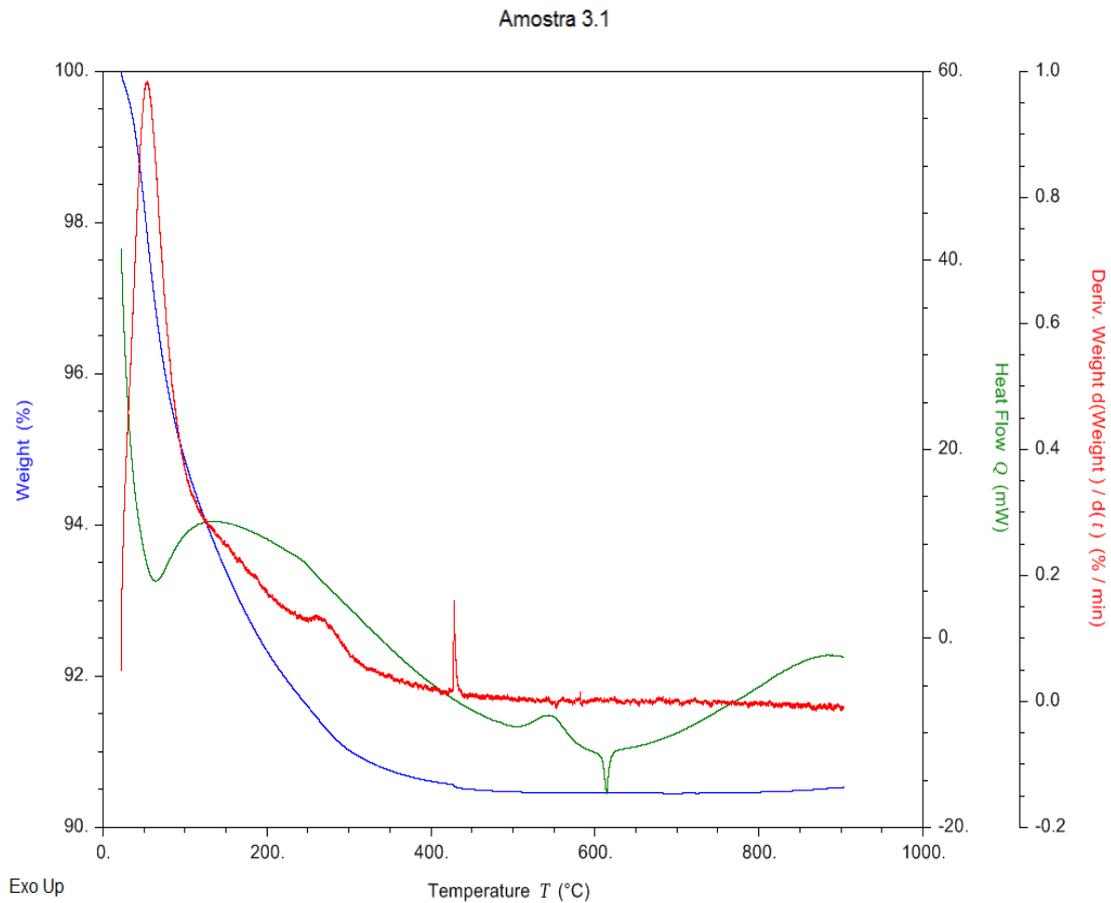
A curva de DTG especifica bem as faixas de temperaturas onde ocorre os fenômenos. A perda de massa a partir de 400°C é sutil na curva de TG e não aparecem picos na curva de DTG. Não obstante, a curva de DSC revela um pequeno pico endotérmico na faixa de 600 °C que pode estar associado a transformação de

hematita em magnetita. A perda de massa após os 800 °C, verificada na curva TG e confirmada por uma banda larga na curva de DTG.



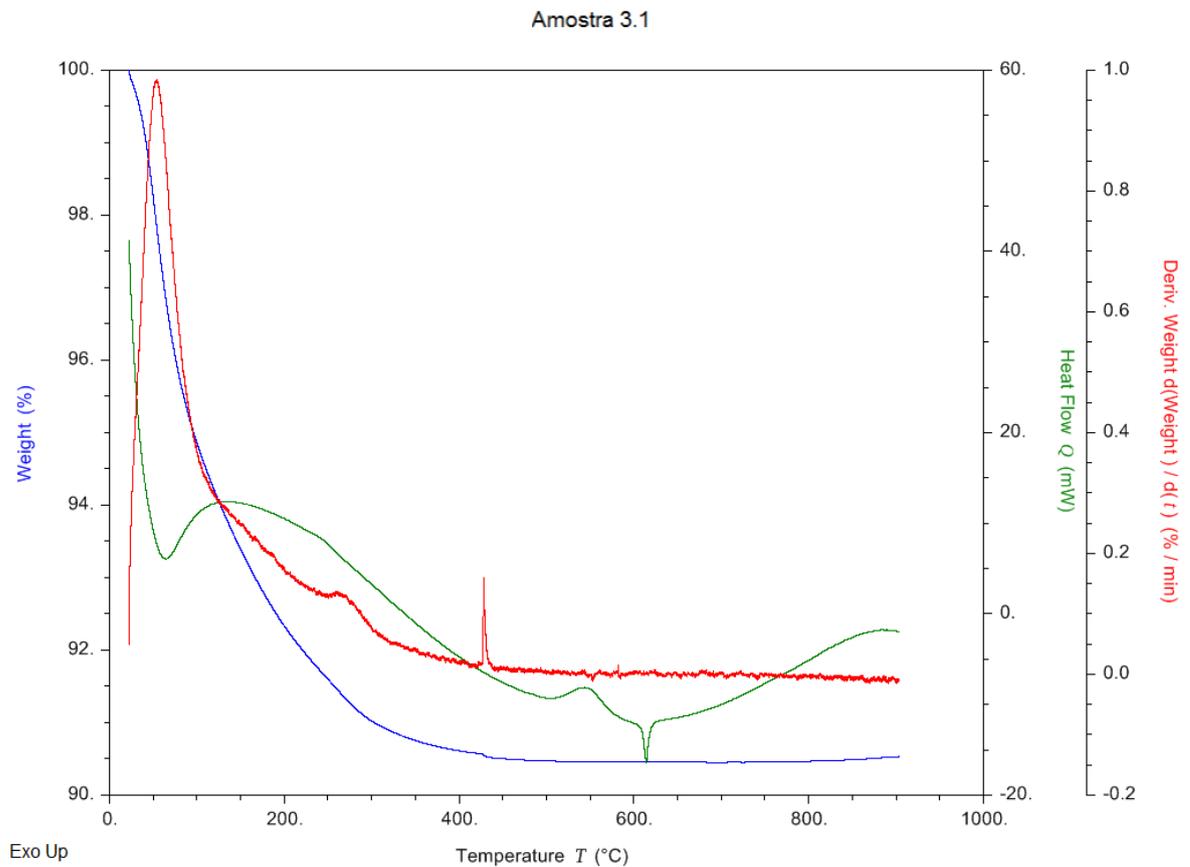
**Figura 20.** Termograma do tratamento 2.5: Fe (II) = 60; Al = 40; As (V) = 5,12

O termograma do tratamento 3.1 é demonstrado na Figura 21. A curva TG identifica um processo de perda de massa devido à evaporação da água em ~ 100 °C. O pico endotérmico que aparece na curva de DSC, em ~ 620 °C, pode ser relacionado a transformação da hematita em magnetita, também observado em termogramas anteriores.



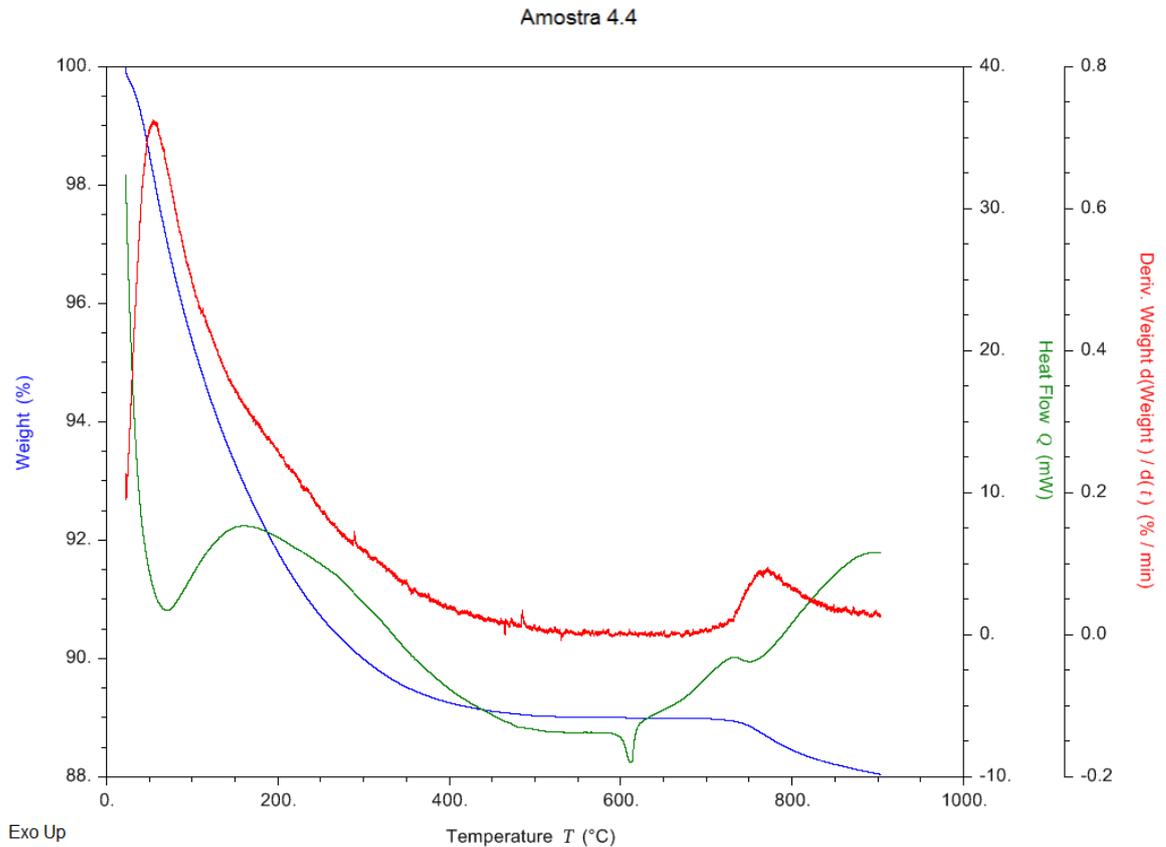
**Figura 21.** Termograma do tratamento 3.1: Fe (III) = 100; Al = 00; As (III) = 0,51

A perda de massa inicial devido a evaporação da água adsorvida figura novamente aparece no termograma do tratamento 3.6 (Figura 22). O termograma é semelhante ao do tratamento 3.1, com perda de massa inicial devido a evaporação da água. O pico endotérmico na curva de DSC, em  $\sim 600$  °C, também indica a conversão de hematita em magnetita.



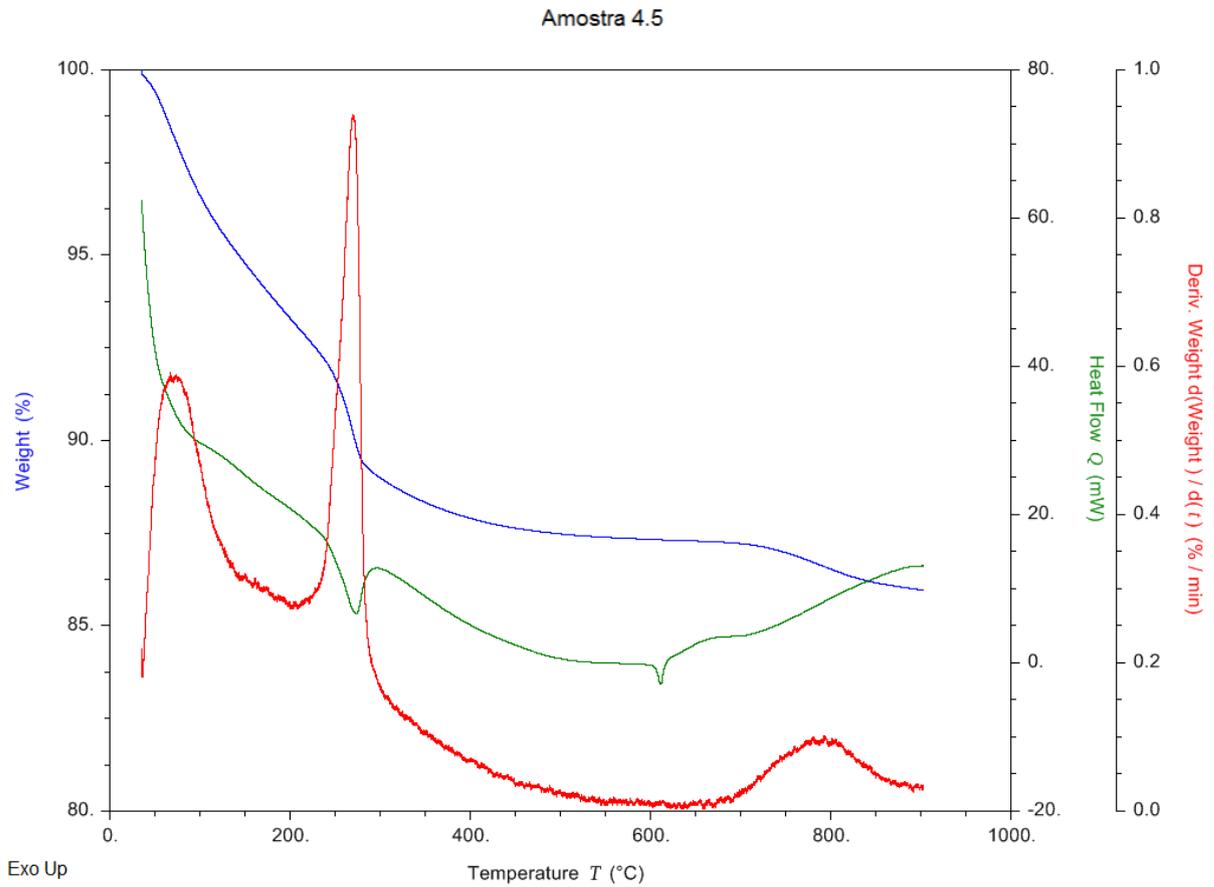
**Figura 22.** Termograma do tratamento 3.6: Fe (III) = 60; Al = 40; As (III) = 5,12

O termograma do tratamento 4.4 (Figura 23) é observado perda de massa inicial devido à evaporação da água, podendo ser observado pela curva de DSC. A curva TG mostra perda de peso até ~ 400 °C. O pico DSC, em ~ 600°C, indica transformação de fase de hematita em magnetita.



**Figura 23.** Termograma do tratamento 4.4: Fe (III) = 80; Al = 20; As (V) = 5,12

O termograma do tratamento 4.5 é apresentado na Figura 24. A curva TG mostra uma perda de massa entre  $\sim 230$  e  $300$   $^{\circ}\text{C}$ , correspondente a um pico endotérmico na curva de DSC, que se deve a mudança da fase de bayerita para alumina. A presença dessas fases, nesse tratamento, também foi confirmada pela análise de DRX (Figura 8). Em  $600$   $^{\circ}\text{C}$  também se observa opico de DSC correspondente à conversão de hematita em magnetita.



**Figura 24.** Termograma do tratamento 4.5: Fe (III) = 60; Al = 40; As (V) = 5,12

#### 4. CONCLUSÃO

O conjunto de técnicas analíticas aplicadas à mineralogia permitiu a identificação dos minerais componentes dos co-precipitados de (hidr)óxidos de FeFeFe e AlAlAl com e sem aquecimento.

Todas foram identificadas as fases minerais hematita (Hm), goethita (Gt), magnetita (Mn), ferrihidrita (Fh), sulfeto de ferro (FeS), maghemita(Mg), alunita (Al), gibbsita (Gb), lepidocrocita (Lp) e bayerita (Ba). As técnicas utilizadas possibilitaram identificar as alterações mineralógicas decorrentes do aquecimento das amostras, sendo a hematita a fase majoritária após o tratamento térmico.

A técnica de FTIR possibilitou identificar espectros vibracionais de todos os minerais detectados por DRX. Também foi possível demonstrar as diferenças entre amostras com e sem aumento de temperatura, cujos picos vibracionais foram distintos, nas amostras, em função da temperatura.

As análises de TG, DTG e DSC permitiram identificar picos endo e exotérmicos decorrentes das transformações de fases. O aumento da temperatura influenciou as mudanças de fases. As valências do ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ), a presença de Al, bem como as valências e concentrações de arsênio ( $As^{3+}$  e  $As^{5+}$ ), exerceram influência sobre o processo de mudanças de fase.

## REFERÊNCIAS

- ANTUNES, M. L. P. *et al* Redmud from Brazil: thermal behavior and physical properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 775-779, 2012.
- ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. In: 3rd International Workshop - **Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2011.
- AVELAR, A. N. **Influência da mineralogia na etapa de separação da lama vermelha no processo Bayer**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Universidade Federal de Ouro Preto.
- BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286-293, 2015.
- BENTLEY, F.; SMITHSON, L. D.; RZEK, A. L. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies ~700-300 cm<sup>-1</sup>. **A Collection of Spectral, Interpretation and Bibliography**, Interscience Publishers: New York, 1968.
- BERNAL, C. *et al*. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.
- BUTLER, R.F. Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes, **Electronic Edition**, Arizona, 1998. 238p.
- CAMENAR, E. L. *et al*. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe (III): Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. **Cerâmica**, v.64, p. 331-340, 2018.
- CHEN, Z. *et al*. Thermal decomposition reaction kinetics of hematite ore. **ISIJ International**, v. 60, p. 65-72, 2020.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. Diário Oficial Da União, 8. <http://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- COSTA, T. C. D. C. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso**. 2013. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.
- CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 85-93, 2011.

FAUZI, A; RATNAWULAN, R. The effect of calcination temperature on the structure of iron oxide phase from West Sumatra. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing. p. 012028, 2021.

FERREIRA, H. S. *et al.* Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química Nova**, v. 30, p. 611-615, 2007

FREITAS, E. T. F. *et al.* Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention. **Chemosphere**, v. 158, p. 91-99, 2016.

GNANAPRAKASH, G. *et al.* Magnetic nanoparticles with enhanced  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transition temperature. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5851, 2006.

GRIBOV, S. K.; DOLOTOV, A. V. Experimental study of kinetic of isothermal dehydroxylation of natural goethite. **Vestn. Otd. Nauk Zemle**, v. 4, 2012.

HAUSNER, D. B. *et al.* Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 492-500, 2009.

ISFAHANI, T.; JAVADPOUR, J.; KHAVANDI, A. Formation mechanism and phase transformations in mechanochemically prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40wt% ZrO<sub>2</sub> nanocomposite powder. **Composite Interfaces**, v. 26, p. 887-904, 2019.

JACINTO, V. M. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe e Co) modificados pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais**. 2007. 102f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, UNB: Brasília, 2007.

KANG, S.K.T. **Study of reduction kinetics and properties of iron oxides for COREX process**. University of New South Wales, 2000.

KHAN, U. S. *et al.* Transformation mechanism of magnetite nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 33, p. 278-285, 2015.

KLOPROGGE, J.T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1121-1129, 2002.

LINDSAY, W. L. Chemical equilibrium in soils. Interscience Inc. New York, EUA, p. 79-103, 1979.

MELLO, J. W. V.; GASPARON, M.; SILVA, J. Effectiveness of arsenic co-precipitation with Fe-Al hydroxides for treatment of contaminated water. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

PONOMAR, V. P. Thermomagnetic properties of the goethite transformation during high-temperature treatment. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 143-152, 2018.

- QU, Y. *et al.* Thermal decomposition behaviour of fine iron ore particles. **ISIJ International**, v. 54, p. 2196-2205, 2014.
- SAFAEI, M. Effect of phase type in the alumina precursor on the flash calcination synthesis. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 61, p. 552-560, 2022.
- SAITO, G. *et al.* Optimization of the dehydration temperature of goethite to control pore morphology. **ISIJ International**, v. 56, p. 1598-1605, 2016.
- SALAMI, N.; ADEKOLA, F. A. A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 16, p. 1-7, 2002.
- SAMAL, S. R.; AJAYI, K.; BANDOPADHYAY, A. Characterization and microstructure observation of sintered red mud–fly ash mixture at various elevated temperatures. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 368-376, 2015.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. John Wiley & Sons, 2008.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses. Wiley-VCH, Weinheim. Cambridge. 2003
- SILVA, L. A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico**. 2015. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis.
- SIMMONDS, T.; HAYES, P. C. Isothermal oxidation of magnetite to hematite in air and cyclic reduction/oxidation under carbon looping combustion conditions. **Metallurgical and Materials Transactions E**, v. 4, p. 114-122, 2017.
- SREEJA, V.; JOY, P. A. Microwave–hydrothermal synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1570-1576, 2007.
- STEPHENSON, R. L.; SMILER, R. M. Direct reduced iron: **technology and economic aspects of production and use**. 1980.
- TANTAWY, M. A.; MOHAMED, R. S. A. Middle Eocene clay from Goset Abu Khashier: Geological assessment and utilization with drinking water treatment sludge in brick manufacture. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 114-124, 2017.
- VASQUES, I. C. Arsenite and arsenate removal from contaminated water by precipitation of aluminum, ferrous and ferric (hydr)oxides (2017). Dissertação de Mestrado (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

VIEGAS, B. M. *et al.* A influência da temperatura nas transformações de fases dos minerais presentes na lama vermelha: redução da hematita à magnetita. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, p. e12594, 2020.

VIOLANTE, A. *et al.* Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides : Nature , Mineralogy , and Reactivity of Aluminum Precipitates. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 4961–4967, 2009.

XU, X. N. *et al.* Annealing study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles: Magnetic size effects and phase transformations. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 4611-4616, 2002.

## **CAPÍTULO II**

### **Bioacessibilidade de arsênio (As) co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al**

## RESUMO

A exposição em seres humanos ao arsênio (As) se dá por via oral, inalatória ou dérmica. Uma vez no organismo o As promove várias desordens fisiológicas relacionadas a enfermidades cutâneas, gastrointestinais, neurológicas, diabetes e cânceres. Testes de bioacessibilidade permitem avaliar os riscos de contaminação por As, pelas diferentes vias de acesso aos seres humanos. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a mobilidade de As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al sintéticos, submetidos ou não à aquecimento. Para isso foram realizados testes de bioacessibilidade (oral e pulmonar) do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al sintéticos. Foi observado uma maior mobilidade de As nas amostras com aquecimento em relação às amostras que não foram submetidas a aquecimento, com isso, o tratamento térmico não proporciona um maior aprisionamento do As nas redes cristalina, podendo aumentar o teor de As disponível à superfície dos minerais.

**Palavras-chave:** arsênio; bioacessibilidade pulmonar; bioacessibilidade oral.

## ABSTRACT

Exposure in humans to arsenic (As) occurs through oral, inhalation or dermal routes. Once in the body, As promotes various physiological disorders related to skin, gastrointestinal and neurological diseases, diabetes and cancer. Bioaccessibility tests make it possible to assess the risks of contamination by As, through the different routes of access to human beings. The objective of this research was to evaluate the mobility of As co-precipitated with synthetic Fe and Al (hydro)oxides, submitted or not to heating. For this, bioaccessibility tests (oral and pulmonary) of As co-precipitated with synthetic Fe and Al (hydro)oxides were carried out. A greater mobility of As was observed in the samples with heating in relation to the samples that were not submitted to heating, therefore, the thermal treatment does not provide a greater imprisonment of As in the crystalline networks, which may increase the content of As available on the surface of the minerals.

**Keywords:** arsenic; lungbioaccessibility; oral bioaccessibility.

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um contaminante altamente tóxico classificado como de alto risco para saúde humana segundo várias instituições, entre elas estão a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2022) e a Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR, 2022).

A contaminação de solo e água por As pode ocorrer por causas naturais ou antropogênicas. Entre as atividades naturais estão os fenômenos vulcânicos e geotérmicos, além de formações geológicas e sedimentos contendo As, enquanto que dentre as atividades antrópicas se destacam a mineração, queima de carvão, e uso de herbicidas arseniacais (ATSDR, 2022).

A exposição de seres humanos ao As se dá por via oral, inalatória ou dérmica. Ao entrar na corrente sanguínea o As se liga a células do sangue, como os eritrócitos, sendo direcionado para vários órgãos do corpo como cérebro, pulmão, estômago, rins, fígado, etc (ATSDR, 2022). Uma vez no organismo, o As promove distúrbios fisiológicos acarretando doenças cutâneas, gastrointestinais, neurológicas, diabetes e até cânceres (OMS, 2022).

Com o objetivo de prevenir e proteger a saúde humana, inúmeras agências nacionais e internacionais definem limites de As a partir dos quais há possibilidade de riscos à saúde. A OMS, por exemplo, estabelece que o limite para a potabilidade da água é de  $10 \mu\text{gL}^{-1}$ , enquanto que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a partir da resolução nº 357 de 17/03/2005, estabelece que os limites máximos para As, em água, variam entre  $0,01$  e  $0,14 \text{ mgL}^{-1}$ , a depender do tipo e finalidade do seu uso.

Tendo em vista o problema que o As causa à saúde humana, foram desenvolvidos métodos para se investigar o comportamento do As no corpo humano. Entre esses testes estão o *in vitro* e *in vivo*. O *in vivo* é denominado de biodisponibilidade, o mesmo utiliza animais com semelhanças fisiológicas e anatômicas com os seres humanos, a determinação do As se dá por meio do exame de urina e amostras de sangue e tecido (RODRIGUEZ et al., 1999; KOCH et al., 2007).

Já o teste de avaliação *in vitro*, é denominado de bioacessibilidade, esse teste consiste em realizar uma simulação do organismo humano através de soluções com

substâncias químicas referentes a diferentes órgãos (RODRIGUEZ et al., 1999; KOCH et al., 2007)

O melhor entendimento do As no corpo humano pode ser útil na formulação de protocolos de prevenção de riscos de contaminação por diferentes vias de exposição. Assim, os métodos de avaliação contribuem na elaboração de políticas ambientais para mitigação do As em centros urbanos industriais, áreas de mineração ou áreas com maior potencial litológico natural de liberação de As.

Diante disso, e tendo em vista que é comum a associação do As com óxidos de Fe em solos e sedimentos, essa pesquisa teve como objetivo avaliar a bioacessibilidade em amostras contendo As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al sob condições naturais e após aquecimento.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Síntese de (hidr)óxidos de Ferro e Alumínio co-precipitados com As**

Foram sintetizados (hidr)óxidos de Fe e Al na presença de água contaminada com diferentes concentrações de arsênio. A síntese foi realizada por no laboratório de Recuperação Ambiental do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, por precipitação a pH 8, a partir de sulfatos de Fe(III), Fe(II) e Al, reagentes p.a.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (VASQUES, 2017).

Essa metodologia foi adaptada de Schwertman e Cornell (2008) que preconiza a síntese de goethitas substituídas por Al, porém utilizando cloretos a pH 11,7. Além da alteração dos reagentes, de cloretos para sulfatos, o pH do experimento foi mantido em 8, por ser este o limite superior da faixa de mínima atividade do Fe em solução (LINDSAY, 1979); além disso, encontra-se dentro da faixa tolerável para lançamento de efluentes, que vai de 5 a 9 (CONAMA, 2011).

O experimento constou de 24 tratamentos, decorrentes de fatorial com duas valências do ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), três relações molares Fe:Al (100:0; 80:20 e 60:40), duas valências do arsênio ( $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$ ) e duas concentrações de As (50 e 500 mg L<sup>-1</sup>) em triplicata. Além disso foram considerados mais 6 tratamentos, em duplicata, sendo as três relações Fe:Al para ambas as valências do Fe, na ausência de As (Tabela 1). Detalhes do experimento são apresentados no Cap 1.

## 2.2 Análises de Bioacessibilidade

Foram realizados testes de bioacessibilidade oral e pulmonar do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al. As análises foram realizadas em amostras aquecidas, em mufla a 900 °C e não aquecidas a 25 °C, realizadas no laboratório de geoquímica do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV)

### 2.2.1 Bioacessibilidade oral

Todas as análises foram realizadas em triplicata para simular a fase gástrica (RODRIGUEZ et al., 2018). Porções de 0,5 g de cada amostra juntamente com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 0,43M foram adicionadas a tubos Falcon de 15 mL de HNO<sub>3</sub> 0. Em seguida, as suspensões foram colocadas em mesa agitadora por 2 horas a temperatura ambiente e os extratos foram submetidos a filtração lenta. As concentrações de As nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Agilent Technologies 200 series AA).

### 2.2.2 Bioacessibilidade Pulmonar

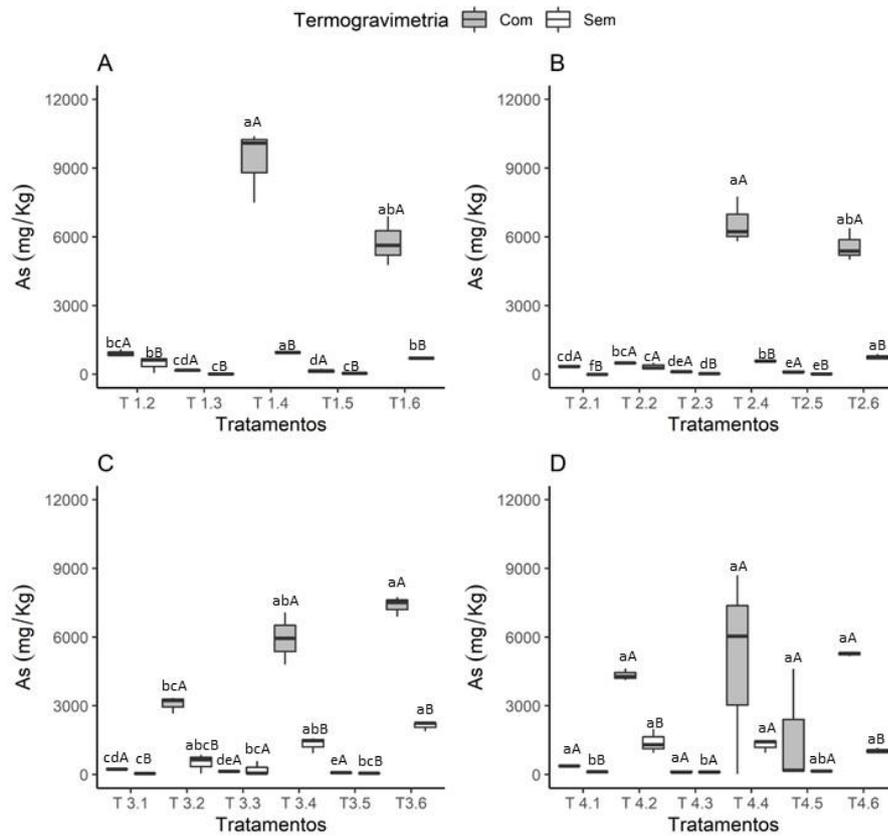
A bioacessibilidade pulmonar foi realizada em triplicata utilizando-se solução de *Gamble* (PELFRENE et al., 2017). A solução foi preparada com 0,19 g L<sup>-1</sup> de MgCl<sub>2</sub>; 12,038 g L<sup>-1</sup> de NaCl; 0,596 g L<sup>-1</sup> de KCl; 0,654 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0,126 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,736 g L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; 1,148 g L<sup>-1</sup> de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na; 5,208 g L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>; e 0,194 g L<sup>-1</sup> de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O. O preparo seguiu rigorosamente essa ordem para não haver precipitação dos sais. Os pH das soluções também avaliadas com potenciômetro. Erlenmeyers com 0,1g da amostra e 100 mL da solução extrator foram colocados em incubadoras agitadoras com temperatura controlada a 37 ° C durante 24h. Os extratos foram submetidos a filtração lenta e acondicionados em tubo Falcon. As concentrações de As nos extratos foram determinadas por Espectrofotometria de Fluorescência Atômica (Modelo 10.033 Excalibur PSA Analytical).

### **2.3 Análise estatística**

Os resultados das análises foram submetidos a teste de KruskalWallis (KRUSKAL; WALLIS, 1952)ANOVA. A significância entre os tratamentos foi obtida por teste “t” de Student associado ao KruskalWallis, com ajuste de Bonferroni (BONFERRONI, 1936). Foi tomada a decisão para essa estatística com base no teste de normalidade de Shapiro Wilk(SHAPIRO; WILK, 1965)e os testes de homogeneidade das variâncias de Levene (LEVENE, 1960) e Bartlete (BARLETT, 1936).Todo o procedimento estatístico foi realizado no Programa R, versão 3.4.2.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Asquantidadesde Asbioacessível na fase gástrica, de modo geral, foram maiores nas amostras submetidas à aquecimento (Figura 25), indicando que as transformações de fases provocadas pelo tratamento térmico aumentam a biodisponibilidade do As co-precipitado com (hdr)óxidos de Fe e Al.



**Figura 25.** Teor de As extraído e bioacessível na fase oral. Letras minúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações. Letras minúsculas comparam as combinações entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações de As. Já as letras maiúsculas comparam os tratamentos térmicos; com ou sem termogravimetria. Letras minúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações. Letras maiúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre os tratamentos de com ou sem aquecimento.

Os valores de bioacessibilidade também foram mais altos na presença de Al. Os valores de bioacessibilidade também foram mais altos na presença de Al e maior concentração de As (Tratamentos T1.4 e T1.6, T2.4 e T2.6, T3.4 e T3.6, T4.4 e 4.6), tanto nas amostras sob condições naturais e após aquecimento.

Tais resultados indicam que a presença de Al e As em concentrações mais elevadas favorecem a bioacessibilidade do As co-precipitado com hidróxidos de Fe e Al. Isto pode estar relacionado à persistência da ferridrita após aquecimento na presença de Al e As em maiores concentrações, conforme discutido no Capítulo I.

Os resultados dos tratamentos T4 diferem dos demais avaliados. Neste caso, não houve diferença significativa entre amostras antes e após o tratamento térmico para os tratamentos T4.3, T4.4 e T4.5, que correspondem às relações molares  $\text{Fe(III):Al:As(V)} = 80:20:0,51$ ;  $80:20:5,12$  e  $60:40:0,51$  respectivamente. Tais resultados indicam menor interferência do Al na biodisponibilidade do As(V) em relação ao As(III).

De acordo com o que foi discutido anteriormente (Capítulo I), os tratamentos 4.4 e 4.5 ( $\text{Fe(III):Al:As(V)} = 80:20:5,12$  e  $60:40:0,51$ , respectivamente, também revelaram transformações de fases devidas ao tratamento térmico (Figuras 7 e 8). Isto é visível devido à abundância de picos de hematita na amostra com aquecimento, possivelmente em decorrência da transformação de ferrihidritas. A goethita se mantém na amostra com aquecimento, corroborando os efeitos do Al e As na estabilidade das goethitas com substituição isomórfica.

É importante observar que os tratamentos com maior liberação de As bioacessível tinham um teor de Al menor em relação aos que tiveram uma segunda maior liberação. Isto pode estar relacionado com a retenção do As por formas de Al como gibbsita, bayerita ou alunita, (vide capítulo I).

Neste sentido, o As retido por óxidos de Fe com substituição isomórfica por Al é mais bioacessível do que o As retido pelos óxidos de Al. Mello et al. (2005) concluíram que o As liberado por dissolução redutiva dos óxidos de Fe, em solos submetidos à inundação, pode ser reabsorvido por minerais remanescentes na fase sólida, notadamente a gibbsita.

Tal hipótese, entretanto, vai de encontro aos resultados obtidos por outros autores, que sugerem uma maior estabilidade do As co-precipitado com óxidos de Fe, na presença do Al. Vasques (2017) obteve menor lixiviação e, portanto, maior estabilidade do As em óxidos de Fe com substituição isomórfica. Isto pode ser relacionado ao trabalho de Freitas et al. (2016), os quais constataram que o Al favorece uma maior orientação de nanocristais para promover o aprisionamento do As em mesocristais dos óxidos de Fe.

Os resultados obtidos para Asbioacessível na fase pulmonar são apresentados na Figura 26, Em geral, esses resultados são menores e distintos da bioacessibilidade encontrada na fase oral. Em média, a bioacessibilidade pulmonar do As foi maior para os tratamentos com Fe(II) (T1 e T2), com alguns valores acima de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , porém sem relação com a presença de Al ou tratamento térmico. Por outro lado, nos tratamentos com Fe(III) (T3 e T4) o valores médios de As bioacessível na fase pulmonar foram menores, com teores abaixo de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , embora com alguns valores relativamente elevados.

Os maiores valores foram obtidos após tratamento térmico das amostras dos tratamento T1.3 (Fe(II):Al:As(III) = 80:20:0,51), seguida das amostras à  $25^{\circ}\text{C}$  dos tratamentos T1.1 (100:0:0,51) e amostras submetidas a aquecimento do tratamento T1.5 (60:40:0,51), nessa ordem, porém sem diferenças significativas entre elas (Figura 25A). Ao contrário do que verificado na fase oral, os maiores valores de bioacessibilidade pulmonar foram obtidos para as amostras com menores concentrações de As. Entre as amostras do tratamento T1, com Fe(II) e As(III), valores relativamente elevados também foram observados para as amostras não aquecidas do T1.5 (60:40:0,51).

Em seguida, para os tratamentos com Fe(II) e As(V) (T2), os valores mais altos de As bioacessível na fase pulmonar foram obtidas após aquecimento das amostras do T2.4 (80:20:5,12), não aquecidas do T2.2 (100:0:5,12) e T2.5 (60:40:0,51), e aquecidas do T2.6 (60:40:5,21), porém sem diferenças significativas entre elas (Figura 25B).

As amostras sem aquecimento referentes a T3.1, T3.3 e T3.5, todas com Fe(III) e As(III) em menor concentração, apresentaram mais As biodisponível do que as amostras aquecidas, independentemente da presença de Al (Figura 25).

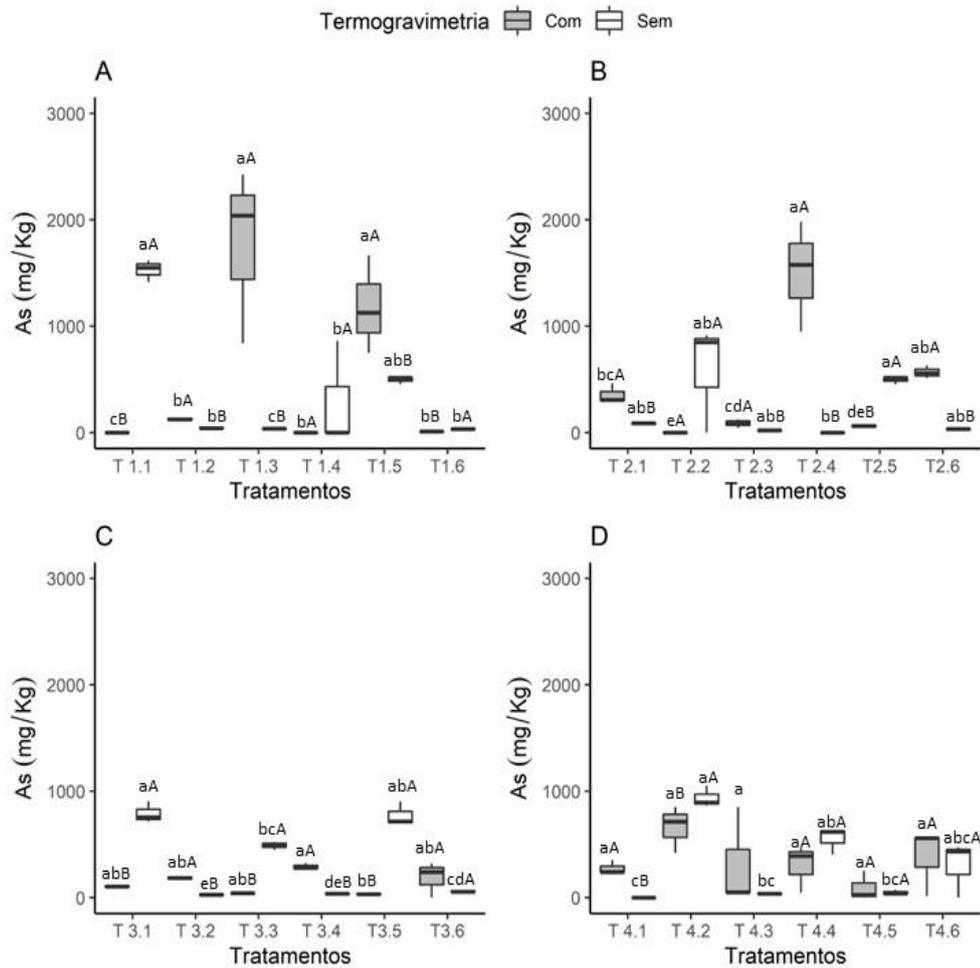
O tratamento T3.1 (Fe:Al:As = 100:0:0,51) foi o que mais apresentou a maior concentração de Asbioacessível, seguido do T3.5 (60:40:0,51) e T3.3 (80:20:0,51), porém sem diferenças significativa entre eles. Por outro lado, o As bioacessível foi maior para as amostras aquecidas dos demais tratamento (T3.2, T3.4 e T3.5), todas com maior concentração de As(III) (Fe(III):Al:5,12).

Nos tratamentos com Fe(III) e As (V), a bioacessibilidade do As foi maior para as amostras sem aquecimento dos tratamentos T4.2 e T4.4, ambas com maior concentração de As(V), porém a diferença foi significativa apenas na ausência de Al (Fe(III):Al:As(V) = 100:0:5,12) (Figura 25). Para os demais tratamentos (T4.1, T4.3,

T4.5 e T4.6), houve uma tendência de maior bioacessibilidade pulmonar para as amostras aquecidas, porém com diferença significativa apenas na ausência de Al (100:0:0,51).

O fato dos valores de bioacessibilidade pulmonar do As terem sido inferiores e, de modo geral, não corresponderem aos resultados da bioacessibilidade gástrica pode ser relacionado aos valores de pH das soluções extratoras. Enquanto a extração da fase gástrica se dá em pH ácido ( $\text{HNO}_3$  0,43 M), a solução de gamble tem reação neutra (pH= 7,0). Portanto, no caso a bioacessibilidade pulmonar, pode haver precipitação do As com óxidos de Fe (LIU et al., 2018; SOUZA et al., 2018), ao passo que, na fase gástrica, o meio ácido promove a dissolução parcial dos óxidos de Fe.

Os óxidos de Fe são conhecidos por serem excelentes sequestradores de As no ambiente. Os mesmos estabelecem complexos de esfera interna e externa incorporando o As em sua rede cristalina (GIMÉNEZ et al., 2007; GOLDBERG; JOHNSTON, 2001). Schwertmann e Cornell., (2003) também apontam a ampla área superficial dos óxidos de Fe e Al como responsável pela alta interação e reatividade com diversos compostos, sendo a troca de ligantes o mecanismo de adsorção de As. O elemento fica adsorvido como oxianion na superfície dos (hidro)óxidos de Fe e Al. Esse raciocínio pode ser respaldado em trabalhos de vários autores (SILVA et al., 2010; SILVA et al., 2012; FREITAS et al., 2016; VASQUES, 2017; MELLO et al., 2018).



**Figura 26.** Teor de As extraído e bioacessível na fase pulmonar. Letras minúsculas comparam as combinações entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações de As. Já as letras maiúsculas comparam os tratamentos térmicos; com ou sem termogravimetria. Letras minúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre as valências de Fe e de As, relações molares de Fe:Al, e as concentrações. Letras maiúsculas iguais não há diferenças estatísticas entre os tratamentos de com ou sem termogravimetria.

O trabalho de Freitas et al. (2016) sugere que a conversão de ferrihidrita em óxidos de Fe mais cristalinos, como hematita, por exemplo, permite o aprisionamento do As na rede cristalina. Não obstante, outros estudos afirmam que esse argumento é controverso, carecendo de mais pesquisas sobre as mudanças

geoquímicas induzidas a temperaturas elevadas (JOHNSTON et al., 2016; JOHNSTON et al., 2018). Ainda, segundo esses autores a calcinação pode aumentar a mobilidade do As coprecipitado com schwertmanita sintética submetida a altas temperaturas e que a formação de hematita, a partir de minerais de Fe III menos cristalinos sob altas temperaturas, pode impulsionar a formação de protohematitas de cristalinidade intermediária, partículas menores e defeitos estruturais, o que poderia conferir maior mobilidade do As. nossos resultados dos testes de bioacessibilidade gástrica corroboram as assertivas desses autores.

Outra hipótese, é que o As inicialmente incorporado na schwertmanita, não se mantém uniforme na hematita neoformada. Assim, o As se torna propenso à mobilização devido a redução do tamanho da partícula e aumento da área superficial. Os autores também não descartam a possibilidade de um mecanismo alternativo onde o As é ejetado para a superfície do mineral pelo aquecimento de hematitas neoformadas.

Em outro estudo, Johnston et al. (2019), demonstraram que a transformação de goethita e ferridrita em maghemita, a temperaturas >400°C, provoca maior mobilidade de As.

De acordo com Auffan et al. (2016) a maghemita é menos eficiente na adsorção, a qual depende do tamanho das partículas e, quanto menor a partícula, maior a sorção de As.

Johnston et al. (2019) destacam que o reordenamento estrutural da maghemita foi associado a uma maior quantidade de As complexada em sua superfície. Ainda de acordo com estes autores, a crescente cristalinidade e ordem da sob altas temperaturas, está relacionada com a diminuição da área superficial e da densidade dos sítios de adsorção do As, facilitando assim sua dessorção da superfície do mineral.

Diante do exposto, os trabalhos citados corroboram a ideia de que o aumento da temperatura não limita, podendo até aumentar a disponibilidade de As coprecipitado com óxidos de Fe e Al.

Assim, os resultados obtidos sugerem que, nas condições em que essa pesquisa foi realizada, o tratamento térmico não proporciona um maior aprisionamento do As nas redes cristalina, podendo aumentar o teor de As disponível à superfície dos minerais. Essa informação é importante para o processo de descarte correto do lodo advindo do tratamento de drenagem ácida de mina com

barreiras geoquímica formadas com óxidos de Fe e Al. Neste sentido, os resultados limitam as possibilidades de métodos de descarte como a incineração, que é muito comum para o lodo de esgoto.

Os resultados obtidos também sugerem que a prática da queima na agricultura, seja para a limpeza da área antes do plantio, ou do restolho no final da colheita, pode estimular a alteração química da goethita e ferridrita contendo As. Os mesmos cuidados podem ser importantes para incêndios florestais que são muito comuns em diversos biomas no mundo.

#### **4. CONCLUSÃO**

Foi observado que na fase oral houve uma maior disponibilidade de As em comparação com a fase pulmonar. As amostras submetidas ao tratamento térmico apresentaram maiores resultados de disponibilidade de As, com exceção dos tratamentos 4.3 e 4.4 da bioacessibilidade pulmonar. O aumento da temperatura não proporcionou um maior aprisionamento do As co-precipitado com (hidr)óxidos de Fe e Al sintéticos, divergindo de resultados discutidos nesse trabalho, o que indica que tal hipótese não pode ser generalizada para todas as condições experimentais.

## REFERENCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. ATSDR's Substance Priority List. 2022 Disponível em [:https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2022spl](https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2022spl) Acessado em 20/03/2022.

AUFFAN, M. *et al.* Enhanced adsorption of arsenic on maghemite nanoparticles: as a probe of the surface structure and heterogeneity. **Langmuir**, v. 24, p. 3215–3222, 2008.

BARTLETT, M. S. "Properties of sufficiency and statistical tests". Proceedings of the **Royal Statistical Society**, Series A v.160, p.268–282, 1937.

BONFERRONI, C. E., Teoria statistica delle classi e calcolo delle probabilità. **Publicazioni del R Istituto Superiore di Scienze Economiche e Commerciali di Firenze**. 1936.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/>. Acesso em: 20/03/2022.

CUDENNEC, Y.; LECERF, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. **Solid State Sciences**. v.7, p.520–529, 2005

FREITAS, E. T. F. *et al.* Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention. **Chemosphere**, v. 158, p. 91-99, 2016.

GIMÉNEZ, J. *et al.* Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. **Journal of Hazardous Materials**. v.141, p.575–580, 2007.

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

JOHNSTON, S. G. *et al.* Arsenic mobilization enhanced by thermal transformation of schwertmannite. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 8010-8019, 2016.

JOHNSTON, S. G. *et al.* Rapid arsenic (V)-reduction by fire in schwertmannite-rich soil enhances arsenic mobilization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 227, p. 1-18, 2018.

JOHNSTON, S.G. *et al.* Fire promotes arsenic mobilization and rapid arsenic (III) formation in soil via thermal alteration of arsenic-bearing iron oxides. **Frontiers in Earth Science**, v. 7, p. 139, 2019.

KRUSKAL, W.H.; WALLIS, W.A. Use of ranking in one-criterion variance analyses. **Journal of the American Statistical Association**, v.79, p.583-621, 1952.

LANDERS, M.; GILKES, R. J.; WELLS, M. A. Rapid dehydroxylation of nickel ferrous goethite in lateritic nickel ore: x-ray diffraction and TEM investigation. **Clays Clay Minerals**. v.57, p.751–770, 2009

LEVENE, H. Robust tests for equality of variances. *Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling*. [S.l.]: **Stanford University Press**. pp. 278–292, 1960.

LÖHR, S. C. *et al.* Maghemite soil nodules reveal the impact of fire on mineralogical and geochemical differentiation at the Earth's surface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 200, p. 25–41, 2016

MELLO, J. W. V.; GASPARN, M; SILVA, J. Effectiveness of arsenic co-precipitation with Fe-Al hydroxides for treatment of contaminated water. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. e0170261, 2018.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). Arsenic: OMS, 2023. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>. Acesso em: 20/03/2022

RODRIGUEZ, R. R. *et al.* An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. **Environmental Science & Technology, Washington**, v. 33, p. 642-649, 1999.

SCHWERTMANN, U; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. **John Wiley & Sons**, 2008.

SHAPIRO, S.S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, p. 591-611, 1965.

SILVA, J. *et al.* Al-Goethite on arsenate mobility. **Water Resources**, v.44, p.5684-92, 2010

SILVA, J. *et al.* Effects of competing anions and iron bioreduction on arsenic desorption. **Water Air Soil Pollution**. v. 223, p. 5707-17, 2012

VASQUES, I. C. **Arsenite and arsenate removal from contaminated water by precipitation of aluminum, ferrous and ferric (hydr)oxides**. Dissertação de Mestrado (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. 2017