



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BARBARA LUNARDELLI KROETZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE BERÍLIO EM
SOLOS E ARGILOMINERAIS**

BARBARA LUNARDELLI KROETZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE BERÍLIO EM
SOLOS E ARGILOMINERAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Co-orientadora: Dra. Cecília Sacramento dos Reis
Ferreira

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

K93p Kroetz, Barbara Lunardelli.
Processos de sorção e dessorção de berílio em solos e argilominerais /
Barbara Lunardelli Kroetz. - Londrina, 2020.
92 f. : il.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.
Coorientador: Cecília Sacramentos dos Reis Ferreira.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Avaliação ambiental - Tese. 2. Contaminantes emergentes - Tese. 3.
Mobilidade - Tese. 4. Planejamento fatorial - Tese. I. Yabe, Maria Josefa Santos.
II. Ferreira, Cecília Sacramentos dos Reis. III. Universidade Estadual de Londrina.
Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

BARBARA LUNARDELLI KROETZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE BERÍLIO EM
SOLOS E ARGILOMINERAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 15 de janeiro de 2020.

*Olhe para as estrelas e não para os seus pés.
Tente entender o que você vê e imagine o que
faz o universo existir. Seja Curioso.
Stephen Hawking*

Agradecimentos

Agradeço à minha família, pelo amor, apoio e incentivo para nunca desistir, em especial minha mãe Carmen e meu irmão Robson, que sem eles eu nada seria.

À minha orientadora Maria Josefa Santos Yabe por tudo, todos os ensinamentos, o tempo dedicado a mim, pela excelente orientação, sempre acreditando e confiando em mim. Agradeço por me acolher, me proporcionando mais que um ambiente de trabalho, um lugar que pude fazer ótimas amizades, que levarei para o resto da vida.

À minha co-orientadora Cecília Sacramento dos Reis Ferreira, pela orientação, por toda ajuda e por todos os conselhos tanto na parte profissional quanto na pessoal, pela amizade proporcionada ao longo desses quatro anos.

Aos colegas do grupo LEEIMA pela colaboração, suporte e amizade, em especial à Juliana e ao Bruno, por estarem sempre comigo.

Ao Eder dos Santos e a todo Instituto de Tecnologia do Paraná pelas análises realizadas. Aos laboratórios da UEL, LARX, LMEM e ao Laboratório de Solos pela infraestrutura e equipamentos utilizados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina e seus respectivos docentes.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O berílio, considerado um contaminante emergente, não possui regulamentação para seu monitoramento. Como consequência, não existem limites máximos da concentração deste metal no ambiente e pouco se sabe sobre seu comportamento nos compartimentos ambientais. A ampla utilização em ligas e cerâmicas, associada à toxicidade, doenças cardiovasculares e câncer, coloca o berílio como objeto de interesse em estudos de mobilização no ambiente, para melhor compreensão de seu comportamento. Assim, o presente estudo buscou relacionar variáveis importantes na mobilização de contaminantes como pH, força iônica, tempo de agitação, concentração e velocidade de agitação em processos de sorção de berílio em solos e argilominerais. As amostras de solo e argilomineral utilizadas no presente estudo foram caracterizadas quanto a parâmetros físicos e químicos. Para a avaliação das variáveis independentes no processo de mobilização, foi aplicado um planejamento fatorial 2^5 e os dados obtidos foram ajustados por superfície de resposta. De modo a avaliar o comportamento sortivo de íons berílio, foi realizado um estudo de sorção e dessorção em batelada e os dados foram ajustados por isotermas de sorção e dessorção pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich. Para melhor compreensão das características químicas e físicas das amostras que apresentam influência no processo de sorção, foi realizada uma análise de componentes principais. O resultado da caracterização física e química das amostras de solo apresentou solos com diferentes texturas e presença de cargas superficiais negativas, que favorecem a sorção de espécies catiônicas. As amostras de argilominerais (bentonita e caulinita) são constituídas por estruturas lamelares diferentes com cargas superficiais negativas. A bentonita apresentou maior capacidade de troca catiônica, que contribui para o processo de sorção. As superfícies de resposta indicam que a concentração inicial e o pH foram as variáveis de maior influência no processo de sorção de berílio tanto nas amostras de solo quanto nos argilominerais. A partir das isotermas de sorção e dessorção, é possível observar a ocorrência de uma sorção favorável de íons berílio nas amostras de solo e argilominerais, ficando retidos após o procedimento de dessorção. O comportamento de retenção de íons berílio é explicado em função das características das amostras. Em decorrência de uma baixa eficiência de dessorção, uma possível contaminação ambiental por berílio se mostrará pontual.

Palavras-chave: avaliação ambiental, contaminantes emergentes, mobilidade, planejamento fatorial

ABSTRACT

Beryllium, considered an emerging contaminant, has no regulation for its monitoring. As a consequence, there are no maximum limits of the concentration of this metal in the environment and little is known about its behavior in the environmental compartments. The widespread use in alloys and ceramics, associated with toxicity, cardiovascular diseases, and cancer, makes beryllium an object of interest in environmental mobilization studies, for a better understanding of its behavior. Thus, the present study sought to relate important variables in the mobilization of contaminants such as pH, ionic strength, stirring time, concentration and stirring speed in beryllium sorption processes in soils and clay minerals. The soil and clay mineral samples used in the present study were characterized by physical and chemical parameters. To evaluate the independent variables in the mobilization process, a 2⁵ factorial design was applied and the obtained data were adjusted by response surface. To evaluate the behavior of beryllium ions, a batch sorption and desorption study were performed and the data were adjusted by sorption and desorption isotherms using the Langmuir-Freundlich double model. For a better understanding of the chemical and physical characteristics of the samples that influence the sorption process, a principal component analysis was performed. The result of the physical and chemical characterization of the soil samples presented soils with different textures, and the presence of negative surface charges, which favor the sorption of cationic species. The clay mineral samples (bentonite and kaolinite) consist of different lamellar structures with negative surface charges. Bentonite presented higher cation exchange capacity which contribute to the sorption process. The response surfaces indicate that the initial concentration and pH were the variables that most influenced the beryllium sorption process in both soil and clay mineral samples. From the sorption and desorption isotherms, it is possible to observe favorable sorption of beryllium ions in the soil and clay mineral samples, being retained after the desorption procedure. The retention behavior of beryllium ions is explained as a function of sample characteristics. Due to low desorption efficiency, possible environmental contamination by beryllium will be local.

Keywords: emerging contaminants, environmental assessment, experimental design, mobility

Lista de Figuras

3.1	Minerais de Berilo (a) Esmeralda (b) Água-Marinha	21
3.2	Estruturas 1:1 e 2:1 de argilominerais	24
3.3	Estrutura lamelar da Caulinita	25
3.4	Estrutura lamelar da Montmorilonita	26
3.5	Dinâmica dos metais no solo	27
3.6	Esquema de retenção de íon metálico pelo grupo funcional da matéria orgânica	28
3.7	Esquema de complexação de esfera interna e esfera externa	29
3.8	Exemplo de superfície de resposta e curva de nível	32
3.9	Isotermas observadas em estudos de sorção no solo	33
4.1	Triângulo de classificação textural dos solos a partir da proporção de argila, silte e areia presente nos solos.	39
5.1	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de solo 1 ampliada 20000x (A), solo 2 500x (B), solo 3 500x (C) e solo 4 250x (D) . .	46
5.2	Difratograma de raios X das amostras de Solo 1 e Solo 2	48
5.3	Difratograma de raios X das amostras de Solo 3 e Solo 4	49
5.4	Superfície de resposta para a influência da concentração inicial \times pH (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4	51
5.5	Superfície de resposta para a influência da força iônica \times tempo de agitação (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4	52
5.6	Superfície de resposta para a influência da velocidade de agitação \times pH (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4	53
5.7	Superfície de resposta para a influência da velocidade de agitação \times concen- tração inicial (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4	54

5.8	Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de Solo 1 (a) e Solo 2 (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22 °C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L ⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R ² e <i>RMSE</i> estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.	56
5.9	Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de Solo 3 (a) e Solo 4 (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22 °C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L ⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R ² e <i>RMSE</i> estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.	57
5.10	Variação de pH pré e pós-sorção nas amostras de solo 1 a 4	60
5.11	Variação de pH para cada ponto da dessorção de íons berílio nas amostras de solo 1 a 4	60
5.12	Projeção espacial da dispersão das amostras de solo e das variáveis nas componentes principais (CP 1 e CP 2)	61
5.13	Imagem de MEV das amostras de bentonita (A) e caulinita (B) ampliadas 20000x	63
5.14	Difratograma de Raios X das amostras de bentonita e caulinita	65
5.15	Superfícies de resposta para a bentonita: influência de pH × concentração inicial (a) e força iônica × velocidade de agitação (b) no processo de sorção . .	66
5.16	Superfície de resposta para a caulinita: influência do pH × concentração (a) e pH × força iônica (b) no processo de sorção	67

5.17	Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de bentonita (a) e caulinita (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22°C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L ⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R^2 e $RMSE$ estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.	69
5.18	Variação de pH pré e pós-sorção nos argilominerais	71
5.19	Variação de pH durante a dessorção de íons berílio nos argilominerais	71
5.20	Projeção espacial da dispersão das amostras de argilominerais e das variáveis nas componentes principais (CP 1 e CP 2)	72
A.1	Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do pH _{PCZ} da bentonita (A) e da caulinita (B)	83
A.2	Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do pH _{PCZ} dos solos 1 (A), 2 (B), 3 (C) e 4 (D)	83
B.1	Diagrama de Pourbaix para o Berílio	84
D.1	Superfícies de respostas para o Solo 1	88
E.1	Superfícies de respostas para o Solo 2	89
F.1	Superfícies de respostas para o Solo 3	90
G.1	Superfícies de respostas para o Solo 4	91
H.1	Superfícies de respostas para a bentonita	92
I.1	Superfícies de respostas para a caulinita	93

Lista de Tabelas

4.1	Níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^5	40
4.2	Parâmetros instrumentais e de aquisição para análise de berílio em ICP-OES .	41
5.1	pH em H ₂ O Ultrapura, KCl e CaCl ₂ , Δ pH, pH _{pcz} e Eh das amostras de solo .	44
5.2	Capacidade de troca catiônica (CTC) e carbono orgânico (CO) das amostras de solo	45
5.3	Porcentagem das frações minerais (argila, silte e areia) das amostras de solo . .	45
5.4	Análise de elementos majoritários das amostras de solo por EDXRF (% \pm desvio padrão)	47
5.5	Pontos ótimos para as amostras de solo e sua respectiva capacidade máxima de sorção (mEq kg ⁻¹)	54
5.6	Parâmetros de sorção e dessorção obtidos pelo ajuste com modelo duplo de Langmuir-Freundlich; o subscrito <i>d</i> é relativo à dessorção	55
5.7	Índice de histerese (<i>IH</i>), fator de mobilização (<i>FM</i>), e fatores de separação obtidos a partir das isotermas de sorção e dessorção ajustadas para as amostras de solo	59
5.8	Constantes de distribuição da sorção (<i>K_d</i>) e da dessorção (<i>K_{d,des}</i>), eficiência de sorção (<i>ES</i>) e de dessorção (<i>ED</i>) de íons berílio nas amostras de solo. <i>K_d</i> e <i>ES</i> - intervalo de variação da menor e maior concentração na sorção. <i>K_{d,des}</i> e <i>ED</i> -intervalo de variação do primeiro e último ponto da dessorção.	59
5.9	pH em H ₂ O Ultrapura, KCl e CaCl ₂ , Δ pH, pH _{pcz} e Eh das amostras de argilominerais	62
5.10	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das amostras de argilominerais	63
5.11	Análise de elementos majoritários das amostras de solo por EDXRF (% \pm desvio padrão)	64
5.12	Pontos ótimos para os argilominerais e sua respectiva capacidade máxima de sorção (mEq kg ⁻¹)	67

5.13	Parâmetros de sorção obtidos pelo ajuste com modelo duplo de Langmuir-Freundlich; d representa dessorção.	68
5.14	Índice de histerese (IH), fator de mobilização (FM) e fatores de separação obtidos pelo ajuste com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para os argilominerais	70
5.15	Coeficientes de distribuição de sorção (K_d) e de dessorção ($K_{d,des}$) e eficiência de sorção (ES) e de dessorção (ED) de íons berílio nas amostras de argilominerais. K_d e ES - intervalo de variação da menor e maior concentração na sorção. $K_{d,des}$ e ED - intervalo de variação do primeiro e último ponto da dessorção	70

Lista de abreviações e siglas

ABD *Acute Beryllium Disease*

ATSDR *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

CBD *Chronic Beryllium Disease*

CO Carbono Orgânico

CTC Capacidade de Troca Catiônica

DGT *Diffusive Gradients in Thin films*

DRX Difração de Raios X

EDXRF *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*

IARC *Internacional Agency for Research on Cancer*

ICP-OES *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

FI Força iônica

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MO Matéria Orgânica

PCZ Ponto de Carga Zero

pH Potencial Hidrogeniônico

rpm Rotações por minuto

RSM *Response Surface Methodology*

SMP *Shoemaker, Mac Lean e Pratt*

Tecpar Instituto Tecnológico do Paraná

UEL Universidade Estadual de Londrina

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviações e siglas

1	Introdução	18
2	Objetivos	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	Revisão Bibliográfica	21
3.1	Berílio	21
3.2	Argilominerais para aplicação em dispositivos de pré-concentração	24
3.3	Mobilidade de metais no solo	27
3.4	Modelagem matemática aplicada a processos de sorção	30
3.4.1	Planejamento fatorial e superfície de resposta	30
3.4.2	Isotermas de sorção	32
4	Experimental	35
4.1	Amostragem	35
4.2	Caracterização física e química	35
4.2.1	Potencial hidrogeniônico	36
4.2.2	Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero	36
4.2.3	Potencial redox	36
4.2.4	Carbono orgânico	37

4.2.5	Capacidade de troca catiônica	37
4.2.6	Análise granulométrica	38
4.2.7	Análise textural	38
4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.2.9	Elementos majoritários por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	39
4.2.10	Difração de Raios X	40
4.3	Planejamento fatorial central composto	40
4.4	Ensaio de sorção e dessorção	41
4.5	Análise de componentes principais	43
5	Resultados e Discussão	44
5.1	Processos de sorção e dessorção nas amostras de solo	44
5.1.1	Caracterização física e química das amostras de solo	44
5.1.2	Planejamento fatorial central composto 2 ⁵ em solo	50
5.1.3	Isotermas de sorção e dessorção para as amostras de solo	55
5.1.4	Análise de componentes principais	61
5.2	Processos de sorção e dessorção nas amostras de argilominerais	62
5.2.1	Caracterização física e química das amostras de argilominerais	62
5.2.2	Planejamento fatorial central composto 2 ⁵ nos argilominerais	64
5.2.3	Isotermas de sorção e dessorção para as amostras de argilominerais	68
5.2.4	Análise de componentes principais	71
6	Conclusão	73
	Referências	74
	Apêndice A – pH no Ponto de Carga Zero	83
	Apêndice B – Diagrama de Pourbaix	84
	Apêndice C – Equações utilizadas para cálculo de CO, CTC e Análise granu-	

lométrica	85
C.1 Equação para o cálculo de CO	85
C.2 Equações para o cálculo de CTC	85
C.2.1 Equação para o cálculo de $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]$ e $[Ca^{2+}]$	85
C.2.2 Equação para o cálculo de K^+	86
C.2.3 Equação para o cálculo de $H^+ + Al^{3+}$	86
C.3 Equação para o cálculo de análise granulométrica	86
C.3.1 Equação para o cálculo de correção da massa de solo	86
C.3.2 Equação para o cálculo de granulometria	87
Apêndice D – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 1	88
Apêndice E – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 2	89
Apêndice F – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 3	90
Apêndice G – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 4	91
Apêndice H – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para a bentonita	92
Apêndice I – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para a caulinita	93

1 Introdução

As recentes conquistas científicas promoveram grandes transformações nas atividades humanas em decorrência da modernização e expansão urbana, enquanto o desenvolvimento industrial proporcionou a geração de uma ampla variedade de novas substâncias químicas. Consequentemente houve um aumento na geração de resíduos globais, derivados de práticas antropogênicas cotidianas (MARTÍN-POZO et al., 2019; NAWAZ; SENGUPTA, 2019). Uma variedade de substâncias químicas, denominadas contaminantes emergentes, começou a ser disposta no ambiente e por não possuírem regulamentação podem se tornar um problema ambiental (LI et al., 2019; NAWAZ; SENGUPTA, 2019). Devido ao potencial de risco para os ecossistemas e para os humanos, os contaminantes emergentes atraíram grande atenção do público e de pesquisadores (GWENZI et al., 2018). Os contaminantes emergentes são definidos como qualquer substância química de ocorrência sintética ou natural, que normalmente não é monitorada ou detectada no ambiente, mas que pode causar efeitos adversos ecológicos e humanos. Por não ser monitorado no ambiente e trazer efeitos prejudiciais aos seres vivos, o berílio pode ser enquadrado como contaminante emergente (DHAKA et al., 2019; LI et al., 2019; SOPHIA; LICA, 2018; ROSENFELD; FENG, 2011).

Contaminantes emergentes são frequentemente encontrados, mesmo em concentrações baixas, em áreas onde não são utilizados ou descartados, incluindo águas subterrâneas, águas superficiais, águas residuais municipais, água potável, efluentes de esgoto, sedimentos e solos, e fontes de alimentos (DHAKA et al., 2019; LI et al., 2019; ROSENFELD; FENG, 2011). As estações de tratamento de água não possuem infra-estrutura ou não são devidamente equipadas para remover os contaminantes emergentes presentes nas águas residuais, sendo lançados em rios, córregos ou efluentes de esgoto (MARTÍN-POZO et al., 2019; GOGOI et al., 2018). As principais rotas pelas quais os contaminantes emergentes entram no ambiente surgem de atividades domésticas, comerciais, industriais e agrícolas, e incluem efluentes de estações de tratamento de esgoto, drenos hospitalares, ralos, sistemas sépticos, esgotos urbanos, bem como lixiviados de aterros sanitários, infiltração de fossas sépticas e efluentes de animais (LI et al., 2019; NAWAZ; SENGUPTA, 2019; TAHERAN et al., 2018).

Atualmente os contaminantes emergentes não são regulamentados no planeta, pois seus efeitos toxicológicos são mal compreendidos e não existem métodos analíticos quantitativos

disponíveis e confiáveis. Consequentemente não existem limites máximos de concentração de contaminantes emergentes no ambiente (GOGOI et al., 2018; GWENZI et al., 2018). Em decorrência da falta de informação a respeito dos impactos que os contaminantes emergentes causam, são necessários estudos para o conhecimento de seu comportamento frente à hipótese de mobilidade no ambiente, relacionada a características específicas dos compartimentos ambientais (GOGOI et al., 2018). Técnicas como coagulação, floculação, adsorção e oxidação eletroquímica são os métodos mais comuns na remoção de contaminantes emergentes, sendo uma das mais adequadas a metodologia baseada em sorção, devido à facilidade de operação, simplicidade de projeto e baixa relação custo-benefício (DHAKA et al., 2019).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a retenção e a mobilização de berílio em amostras de solos e argilominerais por isotermas de sorção e dessorção aplicando modelos matemáticos para a determinação dos parâmetros ajustáveis, e avaliar a capacidade de sorção dos argilominerais para aplicação em dispositivos de pré-concentração.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os solos e os argilominerais previamente aos estudos de sorção e dessorção;
- Realizar um estudo mecanístico por planejamento fatorial para analisar a interferência de variáveis independentes nos processos de sorção de berílio nos solos e argilominerais;
- Realizar estudos de sorção e dessorção em batelada e determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos de sorção por modelagem matemática;
- Avaliar a mobilidade do berílio em solos e argilominerais, e conseqüentemente, estabelecer um risco ambiental.

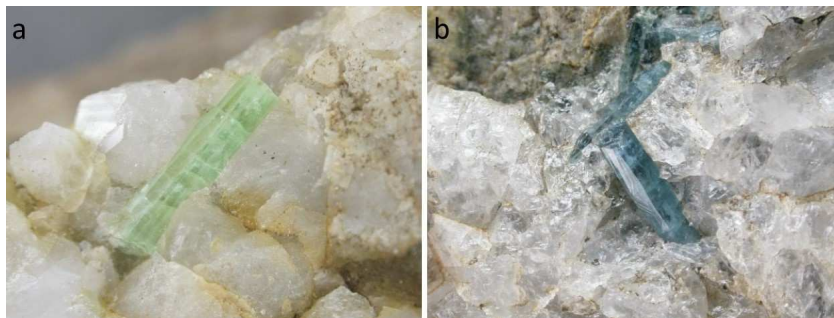
3 Revisão Bibliográfica

3.1 Berílio

Pertencente à família dos metais alcalinos terrosos, o berílio é classificado como metal. É leve e duro, brilhante de coloração cinza-aço, com elevados pontos de fusão e ebulição. Tem baixa massa específica, alta condutividade térmica e elétrica, e resistência à corrosão devido à camada passivadora de óxido que se forma na superfície do metal durante a exposição ao ar, além do comportamento não magnético (KUKSENKO; ROBERTS; TARLETON, 2019; LIU et al., 2019; NTP, 2016; RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2015). Os compostos de berílio são predominantemente covalentes em decorrência do tamanho excepcionalmente pequeno, da elevada densidade de carga e do alto poder polarizante do berílio (RODGERS, 2016; JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2015; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Naturalmente o berílio ocorre na forma de minerais, principalmente silicatos. Os minerais mais conhecidos e comercialmente importantes são o Berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) e a Bertrandita ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$) (PERERA et al., 2017; KABATA-PENDIAS, 2010; TAYLOR et al., 2003; SMITH; INGERMAN; AMATA, 2002). O Berilo apresenta uma variedade de cores que dependem da impureza presente. Quando o mineral apresenta coloração esverdeada, uma pequena fração de íons Al^{3+} foi substituída por íons Cr^{3+} e esse mineral é conhecido como Esmeralda, (Figura 3.1a). Quando frações de Al^{3+} são substituídas por Fe^{3+} , o mineral apresentará coloração azul-clara, denominado Água-Marinha, (Figura 3.1b) (FOLEY et al., 2017; LUM et al., 2016; RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2015; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Figura 3.1: Minerais de Berilo (a) Esmeralda (b) Água-Marinha



Fonte: (GROAT et al., 2005)

A concentração de berílio na crosta terrestre varia entre 2,0 e 5,0 mg kg⁻¹, o que faz do berílio o 44º elemento mais abundante (FOLEY et al., 2017; PERERA et al., 2017; JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; SMITH; INGERMAN; AMATA, 2002). A média mundial de berílio nos solos varia de 0,9 a 6,0 mg kg⁻¹. Em solos argilosos, a variação está entre 2,0 e 6,0 mg kg⁻¹, solos arenosos 0,2 e 1,0 mg kg⁻¹, carvão 10 e 330 mg kg⁻¹ e rochas ígneas 2,0 e 6,5 mg kg⁻¹. A maior concentração em solos argilosos ocorre devido à fixação de berílio em argilominerais, principalmente montmorilonita, e é facilmente ligado à matéria orgânica dissolvida (NTP, 2016; JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; KABATA-PENDIAS, 2010). No solo, o berílio existe em estado de oxidação 2+. Entretanto, complexos iônicos também são observados, como (BeO₂)²⁻, (Be₂O₃)²⁻ e (Be₂O)²⁺. Como cátion livre (Be²⁺) ocorre em pH menor que 6 e, com o aumento do pH do solo, complexos aniônicos são notados, como [Be(OH)CO₃]⁻ e [Be(CO₃)₂]²⁻. Espécies de hidróxido de berílio ([BeOH⁺], [Be(OH)₂]⁰ e [Be₃(OH)₃]³⁺) começam a precipitar na forma de Be(OH)₂ em pH elevado (acima de 9,0) (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; KABATA-PENDIAS, 2010; TAYLOR et al., 2003; MCBRIDE, 1994).

A matéria orgânica solúvel tem grande capacidade de sorver o berílio, especialmente com o aumento do pH. Como o Be²⁺ é um cátion metálico muito pequeno, ele apresenta capacidade de formar ligações muito fortes com a carga negativa dos grupos funcionais da matéria orgânica. Em solos ácidos, o berílio é extremamente móvel e, conforme aumenta o pH a mobilidade diminui, pois quanto mais alcalino for o solo, mais facilmente ocorre a formação de complexos de hidróxido e carbonato de berílio aniônico, o que faz com que a mobilização ocorra em certa medida (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; TAYLOR et al., 2003; MCBRIDE, 1994).

Apesar do alto custo, o berílio é utilizado por diversos setores, por apresentar melhor desempenho quando comparado com outras alternativas. De forma geral, são produzidas três formas primárias: as ligas, a cerâmica de óxido e o berílio puro. As três formas são comumente utilizadas em sensores de airbags, extintores de incêndio, marca-passos e satélites meteorológicos (FOLEY et al., 2017; PERERA et al., 2017; NTP, 2016; JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; TAYLOR et al., 2003). As principais aplicações de berílio na forma de cerâmica ou puro incluem lasers, circuitos integrados de alta velocidade, fonte de nêutrons, reatores e dispositivos nucleares e janelas de tubos de raios X (LIU et al., 2019; FOLEY et al., 2017; BROWN; EKBERG, 2016; RODGERS, 2016; KABATA-PENDIAS, 2010).

O principal uso de berílio é como liga, quando adicionado a outros metais, como cobre, alumínio e níquel, possuindo uma ampla variedade de aplicação, devido à alta resistência e dureza. O berílio é seis vezes mais forte que o aço e a adição de 2% ao cobre aumenta sua força em seis vezes, melhorando a resistência à corrosão e preservando a alta condutividade (MONTERO-CAMPILLO et al., 2019; TOUPAL et al., 2019; PERERA et al., 2017; RODGERS, 2016;

GODDARD; BROWN; GHATORA, 2016). As ligas de berílio possuem diversas aplicações que incluem molduras para para-brisas, espelhos de satélites, sistemas de navegação inercial, giroscópios, estruturas de aeronaves de alta velocidade, veículos espaciais, telescópios espaciais, mísseis, instrumentos de precisão, cabos submarinos, isolantes elétricos, computadores de alta velocidade, interruptores, maquinaria e ferramentas leves (KUKSENKO; ROBERTS; TARLETON, 2019; LIU et al., 2019; MONTERO-CAMPILLO et al., 2019; BROWN; EKBERG, 2016; SJOGREN; BIGERT; GUSTAVSSON, 2015).

Apesar da grande variedade de uso, o berílio é considerado um dos elementos mais tóxicos aos organismos vivos. A ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) classifica o berílio como a 43ª substância mais tóxica (ATSDR, 2017). A exposição ao berílio e seus compostos pode ocorrer por inalação, consumo de comida e água, contato dermal com o ar, água e solo contaminados com berílio, sendo a exposição por inalação mais perigosa que por ingestão; a absorção é menor quando se é exposto ao berílio pela ingestão ou pelo contato dermal (NTP, 2016; JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; TOKAR et al., 2013; TAYLOR et al., 2003; SMITH; INGERMAN; AMATA, 2002). A exposição ao berílio está relacionada a doenças no coração, que incluem doença cardíaca isquêmica e cor pulmonale. A inalação prolongada causa inflamação no pulmão, comprometendo a função pulmonar e podendo causar formação de granuloma além de acarretar fibrose pulmonar (FOLEY et al., 2017; SJOGREN; BIGERT; GUSTAVSSON, 2015; IRIS, 1998).

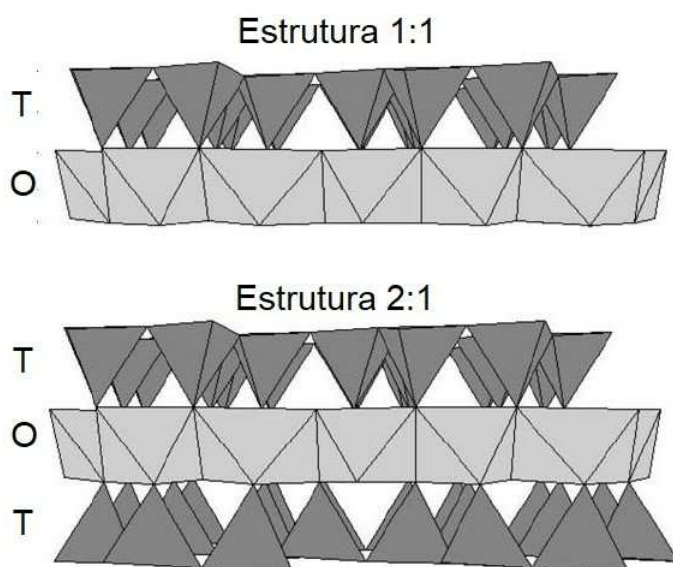
A exposição inalatória aos compostos de berílio a longo prazo pode resultar no acúmulo de quantidades significativas no tecido pulmonar e no esqueleto, último local de armazenamento (JAKUBOWSKI; PALCZYŃSKI, 2015; SMITH; INGERMAN; AMATA, 2002). A exposição a compostos de berílio pode causar dermatite, pneumoconiose aguda e granulomatose pulmonar crônica. A exposição a altas concentrações de compostos solúveis do metal pode desenvolver Doença Aguda de Berílio (*ABD - Acute Beryllium Disease*), enquanto exposição a concentrações menores de compostos solúveis ou insolúveis pode resultar em Doença Crônica de Berílio (*CBD - Chronic Beryllium Disease*). Caso o berílio entre em contato com a derme, por fendas na pele, desenvolve-se uma úlcera que somente se cura com a remoção do metal (TOUPAL et al., 2019; GODDARD; BROWN; GHATORA, 2016; LAULICHT et al., 2015; KAPLAN et al., 2013; TOKAR et al., 2013; IRIS, 1998). As duas formas de doença (*ABD* e *CBD*) estão relacionadas à capacidade do berílio de se ligar covalentemente aos átomos de nitrogênio e oxigênio das proteínas (RODGERS, 2016). O berílio é considerado carcinogênico humano, sendo classificado pela IARC (*Internacional Agency for Research on Cancer*) como carcinogênico de classe A (LAULICHT et al., 2015; NTP, 2016; TOKAR et al., 2013; KLAUNIG, 2013).

3.2 Argilominerais para aplicação em dispositivos de pré-concentração

Os argilominerais são flossilicatos de baixa granulometria ($<2 \mu\text{m}$) formados frequentemente por alumínio, ferro, magnésio, oxigênio, silício, potássio e sódio, geralmente hidratados, com estruturas em camadas, constituídas por folhas tetraédricas de SiO_2 e folhas octaédricas de hidróxidos de diferentes metais (DUTTA, 2018; KLOPROGGE, 2017; ANJOS et al., 2014; HELLER-KALLAI et al., 2006; SANTOS, 1992). São classificados em grupos com base em semelhanças na composição química e na estrutura cristalina. A estrutura cristalina é classificada de acordo com o arranjo das folhas tetraédricas e octaédricas, podendo ser 1:1, 2:1, 2:2 e 2:2:1; as estruturas 1:1 e 2:1 são as mais encontradas (VELDE, 1992; WEAVER, 1989; GRIM, 1968).

As estruturas 1:1 são formadas por uma folha tetraédrica e uma octaédrica (TO) que formam uma camada de aproximadamente 0,7 nm de espessura. As estruturas 2:1 são formadas por uma folha octaédrica localizada entre duas folhas tetraédricas (TOT), formando uma camada de espessura de 1 nm aproximadamente (Figura 3.2) (GARCÍA-VILLÉN et al., 2019; SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018; BIBI et al., 2016; VELDE, 1992). Substituições isomórficas podem ocorrer com os átomos centrais das folhas. No entanto, não apresentam interferência significativa na estrutura, mas interferem na densidade do argilomineral (DOUCH et al., 2009). Embora o silício da folha tetraédrica (Si^{4+}) possa ser substituído por alumínio tetraédrico, o alumínio (Al^{3+}) das folhas octaédricas pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ou Li^+ (JELDRES et al., 2019; DUTTA, 2018; JOHNSTON, 2018; KLOPROGGE, 2017; ANJOS et al., 2014; LAGALY, 1981).

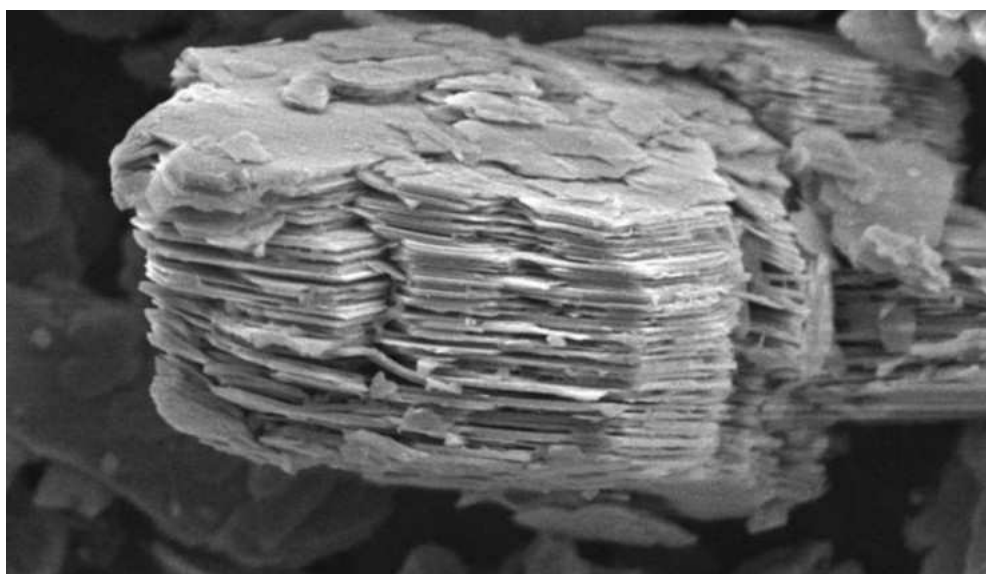
Figura 3.2: Estruturas 1:1 e 2:1 de argilominerais



Fonte: Adaptado de Jeldres et al. (2019)

No grupo das estruturas 1:1, estão presentes a caulinita, as serpentinas e os argilominerais ferríferos, sendo a caulinita o argilomineral mais abundante do grupo (GARCÍA-VILLÉN et al., 2019; JOHNSTON, 2018; SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018; BIBI et al., 2016). A caulinita apresenta camadas eletricamente neutras, e a folha tetraédrica é ligada à folha octaédrica por meio do oxigênio, em ligações de hidrogênio (-Al-O-H - - O-Si-). Sua fórmula química é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GARCÍA-VILLÉN et al., 2019; JELDRES et al., 2019; JOHNSTON, 2018; SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018; HELLER-KALLAI et al., 2006). A estrutura da caulinita orienta preferencialmente o crescimento de microcristais com formato de placas hexagonais (Figura 3.3), em decorrência do arranjo dos oxigênios nas folhas (CHITNIS; SHARMA, 1997).

Figura 3.3: Estrutura lamelar da Caulinita



Fonte: Strak (2017)

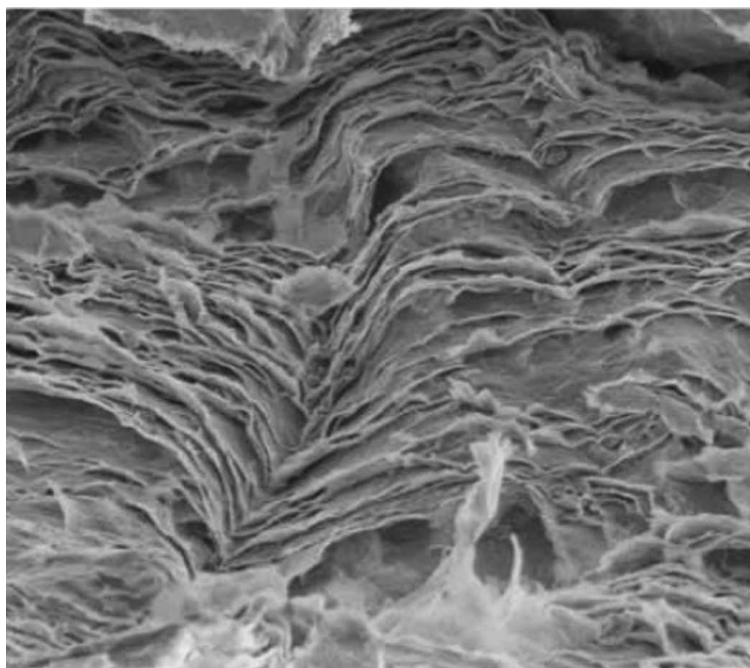
A caulinita apresenta coloração branca, caráter hidrofílico devido à presença de ânions (OH^- e O^{2-}) na superfície. É um argilomineral polar que permite a intercalação de moléculas orgânicas, por interações dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio (CRUZ; FRANCO, 2000). Sua capacidade de troca catiônica (CTC) é baixa e possui alta passividade e inércia química (SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018; CHITNIS; SHARMA, 1997; SANTOS, 1992).

Esmectitas, talco-pirofilita, micas, vermiculitas, cloritas, paligorsquita e sepiolita estão presentes no grupo das estruturas 2:1, sendo que as esmectitas são as mais encontradas (GARCÍA-VILLÉN et al., 2019; JOHNSTON, 2018; DUTTA, 2018). No grupo das esmectitas, estão presentes a montmorilonita, hectorita, saponita, entre outros. As folhas das estruturas 2:1 são unidas por oxigênios comuns a ambas as folhas por ligações covalentes (DJEJBI et al., 2018; SANTOS, 1992; MOORE; REYNOLDS, 1989).

A bentonita é uma argila composta principalmente por montmorilonita. É formada pela desvitrificação e subsequente alteração química do material vítrio (GARCÍA-VILLÉN et al.,

2019; GRIM, 1968; ROSS; SHANNON, 1926). A montmorilonita apresenta a fórmula química geral, $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (JELDRES et al., 2019) e sua estrutura é irregular (Figura 3.4), com camadas muito finas que possuem tendência a se aglomerar quando secas. O empilhamento das camadas é regido por forças de van der Waals. Por apresentar ligações fracas, ocorrem lacunas intermediárias, nas quais é possível encontrar cátions trocáveis como Na^+ , Li^+ e Ca^{2+} . Quando a montmorilonita é exposta à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das camadas que são separadas umas das outras (UGOCHUKWU, 2019; DUTTA, 2018; JOHNSTON, 2018; SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018; BIBI et al., 2016).

Figura 3.4: Estrutura lamelar da Montmorilonita



Fonte: Mouzon, Bhuiyan e Hedlund (2016)

A montmorilonita, e conseqüentemente a bentonita, apresentam moderada carga superficial negativa, alta capacidade de troca catiônica, elevada superfície específica, propriedades de intercalação de outros componentes, resistência a temperaturas e solventes, alta capacidade de inchamento e plasticidade (DJEJBI et al., 2018; DUTTA, 2018; BIBI et al., 2016; HELLERKALLAI et al., 2006; SANTOS, 1992; VELDE, 1992). Estes fatores tornam alguns argilominerais materiais adequados à utilização em tratamento de efluentes, processos industriais, catálise, isolantes acústicos e térmicos, aditivos em concreto, proteção contra incêndio, medicamentos e cosméticos (ANJOS et al., 2014). Além disso, processos de sorção e difusão têm sido considerados na aplicação de argilominerais em dispositivos de pré-concentração de íons metálicos para análises ambientais. Fluxos induzidos por dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) permitem estimar a migração dos elementos no solo, e determinar qual a espécie química no solo (LIU et al., 2018).

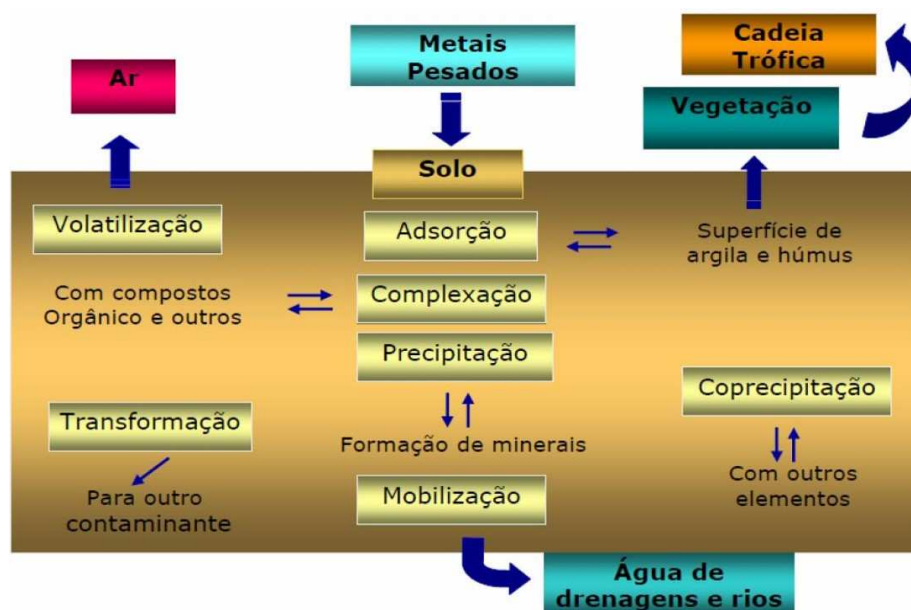
A difusão em filmes finos por gradiente de concentração é uma técnica de amostragem

passiva, baseada na primeira lei de Fick, que pode acumular quantitativamente espécies lábeis em resinas de ligação, em ambientes aquáticos por um processo dinâmico, podendo simular e avaliar a biodisponibilidade de metais (BRATKIC; KLUN; GAO, 2019; TAN et al., 2019; LIU et al., 2018). O transporte de metais em um DGT, que ocorre no gel suportado em uma resina, é restrito à difusão, que depende da espessura do gel, controlando a taxa total de transporte de massa. A espessura da camada de gel determina o tempo de medição. A difusão no espaço intercamadas do gel pode ser resultante das interações entre íons metálicos e cargas negativas que levam à formação de complexos de esfera externa ou de esfera interna via grupos Si-O e Al-O na superfície dos argilominerais (ANJOS et al., 2014; DAVISON; ZHANG, 1994). A difusão em filmes finos por gradiente de concentração depende de fatores como pH, temperatura, tempo, força iônica, tipo de filme e concentração das espécies a serem sorvidas (ANJOS et al., 2014).

3.3 Mobilidade de metais no solo

O solo apresenta capacidade de retenção de diferentes contaminantes, atuando como um filtro natural. O solo apresenta uma matriz complexa, composta por três fases, a fase sólida (matéria orgânica e minerais inorgânicos), a líquida (solução do solo) e a gasosa (atmosfera do solo). A fase aquosa controla a reatividade do solo, por reações de complexação, precipitação, hidrólise e oxirredução. Os íons metálicos podem ser complexados com os componentes do solo (Figura 3.5) ou permanecerem livres no sistema (ESSINGTON, 2015; THOMPSON; GOYNE, 2012).

Figura 3.5: Dinâmica dos metais no solo



Fonte: Adaptado de Martins et al. (2011)

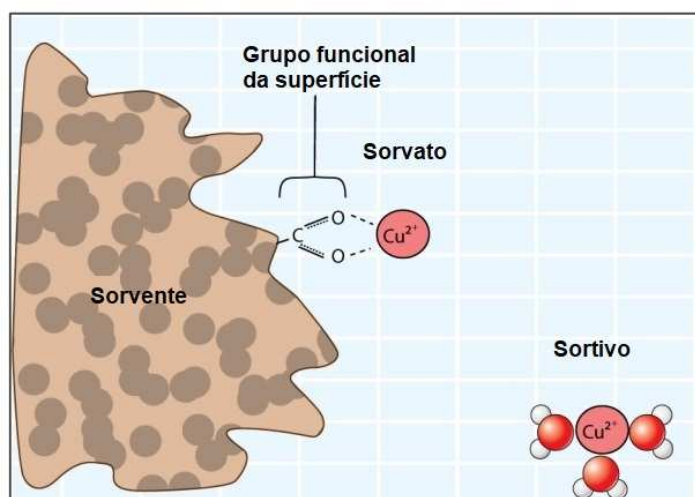
A fase sólida apresenta capacidade de retenção de água e cátions, podendo ocorrer a

formação de quelatos. Nesta fase, os processos de mobilidade dos elementos químicos podem ser prolongados, porque tanto a matéria orgânica (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) quanto a fração mineral influenciam a mobilização dos elementos. A retenção ou mobilização dos elementos no solo é controlada por diversas propriedades como pH, capacidade de troca catiônica, óxidos de Fe, Al e Mn, matéria orgânica e teor de argila (ESSINGTON, 2015; GALUNIN et al., 2014; ALLOWAY, 2010).

O íon metálico pode ficar retido no solo de três formas diferentes: (i) reações de precipitação, (ii) sorção na superfície mineral e (iii) complexação com ácidos húmicos. A complexação com ácidos húmicos pode ocorrer por grupos carboxílicos, carbonílicos, fenólicos, aromáticos, entre outros, presentes nos ácidos húmicos (BAIRD; CANN, 2008; CHOROVER; BRUSSEAU, 2008). Devido à grande variedade de grupos orgânicos presentes na fase sólida, existem várias possibilidades de interpretar a dinâmica dos íons metálicos no solo. Portanto, o termo sorvente refere-se à fase sólida e o termo sorvato ao íon metálico; sortivo é o termo referente ao íon metálico em fase aquosa (MARTINS et al., 2011; SPOSITO, 2008).

A matéria orgânica do solo (MOS), é formada pela decomposição de resíduos vegetais, carvão, biomassa, entre outros. É composta por substâncias húmicas e não húmicas, que contribuem para a retenção de espécies metálicas no solo, devido a diversos grupos funcionais capazes de complexar os metais (Figura 3.6). As substâncias húmicas são heterogêneas e amorfas, apresentam elevada massa molar e classificam-se em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina (ESSINGTON, 2015; SPARKS, 2013; DICK et al., 2009).

Figura 3.6: Esquema de retenção de íon metálico pelo grupo funcional da matéria orgânica



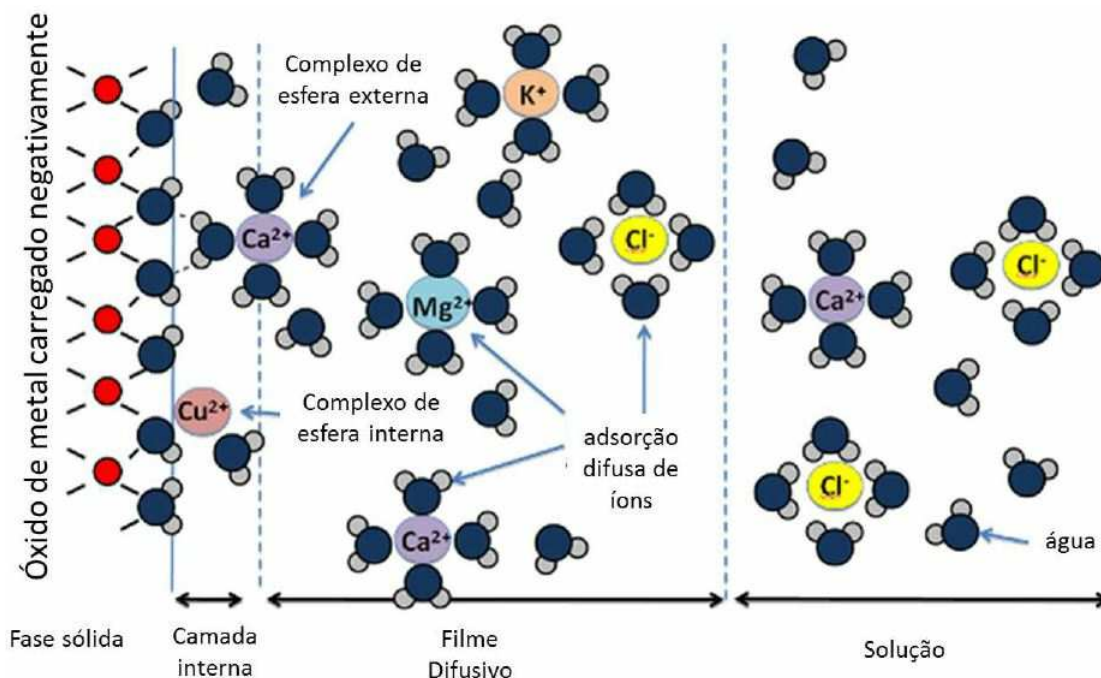
Fonte: Adaptado de Thompson e Goyne (2012)

A MOS atua em propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, e seu efeito depende do grau de decomposição e da reatividade dos diferentes agrupamentos. Os ácidos fúlvicos e húmicos são responsáveis pela reatividade da MOS e por isso governam as reações e os

processos no solo, incluindo sorção de metais, troca iônica, quelação, coagulação, precipitação e complexação. Os ácidos fúlvicos são mais funcionalizados que os ácidos húmicos. Mesmo em concentrações pequenas no solo, a matéria orgânica, com elevada superfície específica, contribui consideravelmente para a retenção dos metais e é responsável por até 80% da capacidade de troca catiônica do solo (ESSINGTON, 2015; SPARKS, 2013; SANTOS et al., 2006).

Os principais grupos funcionais da matéria orgânica (carboxilas, carbonilas, fenóis e hidroxilas) apresentam interações com o metal em solução, classificadas como (i) complexação de esfera interna e (ii) complexação de esfera externa (Figura 3.7) (MARTELL; HANCOCK, 2013; SPOSITO, 2008). A complexação de esfera interna ocorre quando o íon metálico está diretamente ligado ao grupo funcional, por ligações covalentes, não existindo intermediários. Assim, a complexação é direta e apresenta um tamanho menor necessitando de maior energia para rompê-la (MARTELL; HANCOCK, 2013; SPARKS, 2013; SPOSITO, 2008). A complexação de esfera externa ocorre se houver pelo menos uma molécula de água de coordenação interposta entre o sorvato e o sorvente, como mediadora na ligação eletrostática entre o íon metálico e o grupo funcional; o comprimento de ligação de complexos de esfera externa é maior, tornando as ligações menos estáveis, necessitando de menor energia para a liberação da espécie metálica e favorecendo a mobilização do íon (MARTELL; HANCOCK, 2013; SPARKS, 2013; SPOSITO, 2008).

Figura 3.7: Esquema de complexação de esfera interna e esfera externa



Fonte: Adaptado de Thompson e Goyne (2012)

Os metais podem ser sorvidos na superfície mineral do solo. Apesar do quartzo ser o mineral mais abundante nos solos, é inerte em relação às espécies químicas. No entanto, os processos de sorção ocorrem principalmente na fração argila, formada por partículas inferiores

a 2 μm e que contêm os óxidos de ferro e alumínio, os argilominerais e aluminossilicatos (ESSINGTON, 2015; SPARKS, 2013; KABATA-PENDIAS, 2010). Nos argilominerais, pode ocorrer a substituição isomórfica de íons Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros, acarretando em uma estrutura de carga negativa, compensada por cátions trocáveis como o Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ (ESSINGTON, 2015). Em decorrência da substituição isomórfica, origina-se a capacidade de troca catiônica (CTC), determinada pela quantidade de cátions trocáveis por volume de solo. Quanto maior o valor da CTC, maior o número de sítios disponíveis que podem ser ocupados, além de ser um indicativo da fertilidade do solo (SPOSITO, 2008).

Composição iônica do sistema, capacidade de complexação, pH e CTC estão entre os parâmetros que mais influenciam na retenção de um íon no solo (KABATA-PENDIAS, 2010). A composição iônica influencia na competição pelo sítio sortivo, sendo os sistemas de baixa força iônica os que melhor viabilizam o processo de sorção de espécies químicas (SELIM, 2017). O pH apresenta grande efeito no processo de retenção dos metais. Em meio ácido, íons hidrônio (H_3O^+) competem com os íons metálicos pelos sítios de sorção. Com o aumento do pH, a concentração de íons hidrônio diminui, aumentando a capacidade de sorção de íons metálicos (CHRISTENSEN, 1984).

Em processos de retenção, além das características do solo, as propriedades do íon metálico são importantes para compreender o processo. Dentre as propriedades do metal, o raio e a carga nuclear efetiva são as propriedades mais importantes na capacidade de complexação. Além disso, a relação ácido-base proposta por Pearson (1963), que define ácidos e bases duros como sendo os íons pequenos e de elevado estado de oxidação, e moles, os íons maiores e de menor estado de oxidação, destaca as interações de superfície-íon metálico mais fortes para centros duro-duro e mole-mole. Outras propriedades que influenciam a retenção são: constante de hidrólise, densidade de carga, eletronegatividade e potencial iônico. Em uma contaminação ambiental, a competição pelos sítios de sorção do solo por outros íons metálicos disponíveis interfere na disponibilidade para a solução do solo (PEARSON, 1963).

3.4 Modelagem matemática aplicada a processos de sorção

3.4.1 Planejamento fatorial e superfície de resposta

Planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos são utilizados para extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos. São amplamente utilizados em estudos exploratórios, nos quais são investigados os efeitos de vários fatores em conjunto, em uma ampla faixa de níveis com o intuito de descobrir se agem de forma aditiva, independente, ou se eles exibem interação em uma variável resposta (MAJDI; ESFAHANI; MOHEBBI, 2019; SUN et al., 2019; WANG et al., 2019; MIKI et al.,

2018; DUFRENEIX et al., 2017).

Os fatores são as variáveis possíveis de controlar, também chamados de variáveis independentes, que influenciam na resposta (a propriedade de interesse). A função que descreve a influência é chamada de superfície de resposta (SILVA et al., 2019; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Cada fator é estudado em diferentes níveis, e para que um planejamento fatorial seja completo, é preciso realizar todas as combinações de níveis dos fatores (MIKI et al., 2018; MONTGOMERY, 2017; DUFRENEIX et al., 2017; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2008). A partir da escolha dos fatores e seus níveis, é avaliada sua influência sobre a resposta de interesse e os possíveis efeitos de interações entre os vários fatores (DUFRENEIX et al., 2017; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2008; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, as duas variáveis interagem e é possível calcular o *valor do efeito* de interação entre elas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

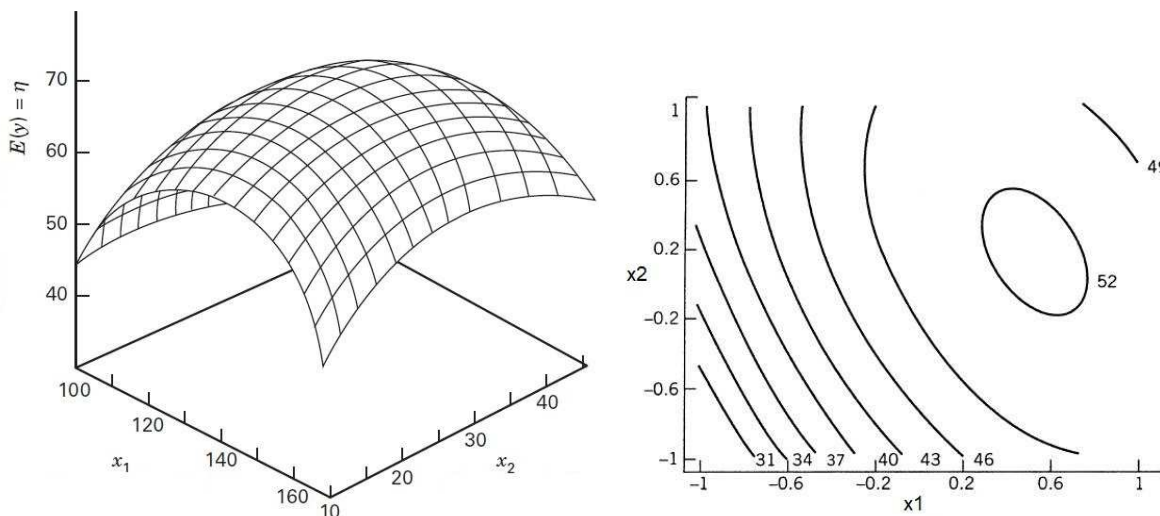
Se existirem n fatores, n variáveis que podem ser controladas, o planejamento fatorial completo de dois níveis, exige a realização de $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2 = 2^n$ ensaios diferentes, sendo chamado então de planejamento fatorial 2^n (SILVA et al., 2019; MONTGOMERY, 2017; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2008).

A metodologia de superfície de resposta (RSM - *Response Surface Methodology*) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas, baseada em planejamentos fatoriais, úteis para a modelagem, análise e otimização de problemas nos quais uma resposta de interesse é influenciada por diversos fatores (MAJDI; ESFAHANI; MOHEBBI, 2019; SILVA et al., 2019; SUN et al., 2019; WANG et al., 2019; SHEN et al., 2017). A RSM pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo (MAJDI; ESFAHANI; MOHEBBI, 2019; SUN et al., 2019; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Em uma RSM, as variáveis são transformadas em codificações para calcular os efeitos. Assim a escolha da faixa de variação dos fatores é muito importante, pois determinará o tamanho do planejamento e conseqüentemente a escala de codificação dos experimentos que se deslocará ao longo da superfície de resposta (SHEN et al., 2017; WANG et al., 2019; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A interação dos fatores costuma ser representada como uma superfície de resposta tridimensional, podendo ser apresentada também como uma curva de nível bidimensional (Figura 3.8). A curva de nível pode ser utilizada de forma a melhorar a visualização de uma superfície de resposta, pois cada contorno corresponde a uma determinada altura da superfície de resposta (MONTGOMERY, 2017; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2008; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Frequentemente, há dois resultados possíveis com os níveis das variáveis independentes, resultando em um valor

da resposta próximo do ideal, ou o processo está operando em alguma outra região que é (possivelmente) distante do ótimo (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016).

Figura 3.8: Exemplo de superfície de resposta e curva de nível



Fonte: Montgomery (2017), Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2016)

3.4.2 Isotermas de sorção

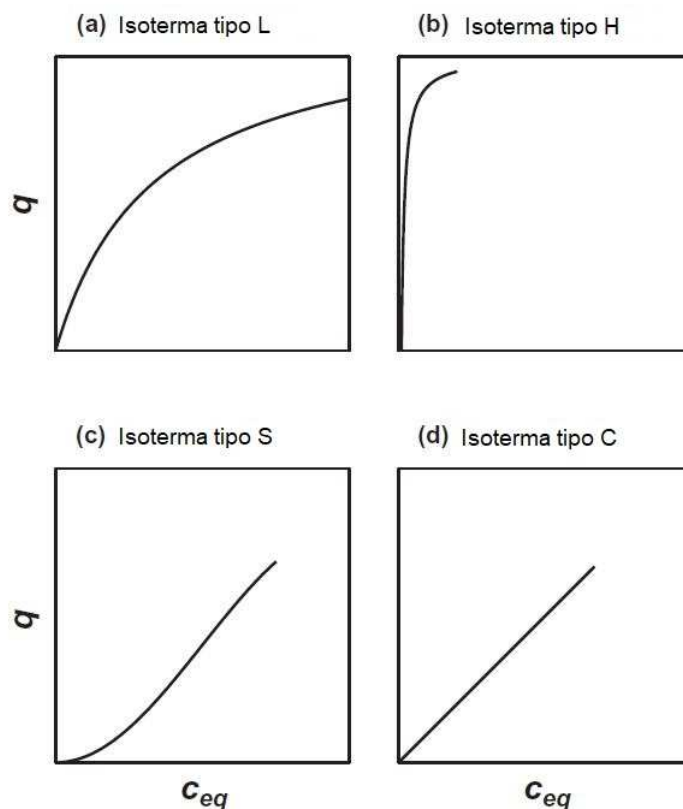
A modelagem matemática é uma ferramenta útil para entender os processos de transporte (retenção e mobilização) dos metais, pois considera as características específicas do ambiente estudado. Com isso, a modelagem matemática pode auxiliar na avaliação de risco ambiental (GALUNIN et al., 2014; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008; BRYAN; TIPPING; HAMILTON-TAYLOR, 1999; CAMPBELL, 1994).

Dentre os modelos matemáticos utilizados para prever o transporte e a destinação dos metais, a isoterma de sorção é uma curva que descreve a relação entre a concentração restante do sorvato em solução, chamada de concentração de equilíbrio, e a concentração sorvida na fase sólida, com temperatura fixa (ESSINGTON, 2015; ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). A aplicação de uma isoterma de sorção em um sistema metal-solo permite a determinação de parâmetros como energia de interação sorvato-sorvente e capacidade máxima de retenção (MORERA et al., 2001).

Em estudos de retenção e mobilização de metais no solo, existem quatro isotermas que geralmente são observadas (Figura 3.9). Isotermas do tipo *L* (a) são as mais encontradas, e indicam que o sorvato possui alta afinidade pela superfície do solo quando este apresenta baixa cobertura superficial. Entretanto, a afinidade do sorvato com o solo diminui com o aumento da cobertura superficial. Uma curva do tipo *H* (b) é considerada uma curva extrema do tipo *L*, na qual o sorvato possui uma afinidade muito alta pela superfície do solo. Isotermas desse tipo indicam a formação de complexos de esfera interna. Isotermas do tipo

S (c) mostram que a afinidade do sorvato pelo solo é menor que a afinidade pela solução aquosa quando a concentração do sorvato é baixa. Isothermas do tipo C (d) são comuns para sorção de compostos orgânicos não-iônicos. Em isothermas desse tipo, a inclinação independe da cobertura superficial até que a capacidade máxima de sorção seja atingida (ESSINGTON, 2015).

Figura 3.9: Isothermas observadas em estudos de sorção no solo



Fonte: Adaptado de Essington (2015)

O objetivo de realizar um estudo de sorção isotérmica é obter parâmetros específicos em um ambiente específico. Para isso, a isoterma deve se prestar a uma descrição matemática. Assim, vários modelos matemáticos vêm sendo utilizados para descrever isothermas de sorção. Os modelos mais empregados são os de Langmuir e de Freundlich (ESSINGTON, 2015).

O modelo de Langmuir (Eq 3.1) foi desenvolvido originalmente para sorção de moléculas de gás em superfícies sólidas e considera a sorção em monocamadas, admitindo-se que a interação entre o sorvente e o sorvato é homogênea, quando todos os sítios ativos possuem afinidade igual pelo sorvato. No entanto, cada sítio pode ser ocupado por apenas um íon e um número limitado de sítios é ocupado. Quando esses sítios estão ocupados, não há interação das espécies químicas sorvidas com outras em sítios vizinhos, e a energia de sorção é a mesma em todos os sítios (ESSINGTON, 2015; HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008; DO et al., 1998; LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir permite obter a sorção máxima, e

é melhor aplicado para sorção em baixas concentrações. Segundo o modelo, sítios de alta afinidade são ocupados quando a concentração do íon é baixa, e sítios de baixa afinidade são ocupados quando a concentração do sorvato é alta (SELIM; SPARKS, 2001; WEBER; DIGIANO, 1996).

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (3.1)$$

na qual b é a capacidade máxima de sorção, K é o parâmetro que representa as energias de interação sorvato-sorvente e C_{eq} é a concentração mantida em solução no equilíbrio.

O modelo de Freundlich (Eq 3.2) é usado para descrever sorção em multicamadas, com superfícies heterogêneas, onde os sítios são ocupados exponencialmente. O modelo supõe que os íons priorizam a ocupação dos sítios de sorção mais energéticos e, à medida que os íons ocupam os sítios, a intensidade diminui. Assim como o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich é adequado para íons em baixa concentração (ESSINGTON, 2015; SELIM; SPARKS, 2001; DO et al., 1998; WEBER; DIGIANO, 1996; FREUNDLICH, 1906).

$$C_{sorb} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (3.2)$$

na qual K_F é uma estimativa do coeficiente de distribuição do analito entre a fase sólida e líquida e n é a constante que descreve a heterogeneidade dos sítios.

Recentemente foi proposta uma associação dos modelos de Langmuir e Freundlich, gerando um modelo em modo duplo Langmuir-Freundlich (Eq 3.3) que considera dois tipos de sítios de sorção. O modelo duplo descreve a capacidade máxima de sorção e a constante de equilíbrio para uma dada interação na interface sólido-solução, além de permitir extrapolar os limites dos modelos simples, como a heterogeneidade dos sítios de interação e obter diferentes interações sorvato-sorvente (GALUNIN et al., 2014, 2010).

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2C_{eq})^{n_2}} \quad (3.3)$$

na qual K_1 e K_2 representam a energia de interação sorvato-sorvente, n_1 e n_2 descrevem a heterogeneidade dos sítios e b_1 e b_2 representam a capacidade máxima de sorção em relação a cada tipo de sítio de interação.

4 Experimental

4.1 Amostragem

Para este estudo, foram utilizados dois tipos de argilominerais, a bentonita e a caulinita, provenientes das empresas Aligra Ltda de Taubaté-SP e Pascoal de São Paulo-SP respectivamente, além de quatro tipos de solo. O solo 1 foi coletado em Londrina - Paraná ($23^{\circ}21'30.0''\text{S } 51^{\circ}03'39.3''\text{W}$). Os solos 2, 3 e 4 foram coletados no distrito de Maravilha, em Londrina - Paraná, sob as coordenadas geográficas $23^{\circ}24'37.4''\text{S } 50^{\circ}259'37.5''\text{W}$, $23^{\circ}24'53.8''\text{S } 50^{\circ}59'58.7''\text{W}$ e $23^{\circ}24'35.7''\text{S } 50^{\circ}59'39.0''\text{W}$, respectivamente.

Os solos foram coletados com o auxílio de um trado de rosca, em profundidade de 0 a 20 cm, secos em estufa de ar circulante (Marconi-MA035) por 72 h a 40°C , no Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina (UEL), e peneirados em malha de 2 mm. Os argilominerais foram obtidos secos e peneirados em malha de $63\ \mu\text{m}$. As amostras foram armazenadas em frascos transparentes de polietileno, previamente descontaminados com HNO_3 10% por 24 h. As amostras de solo e argilominerais foram submetidas a análises físicas e químicas.

Os argilominerais escolhidos para este estudo apresentam estruturas que podem interagir de forma diferente com o berílio, e assim poderão ter aplicação na produção de dispositivos de pré-concentração, considerando suas características, para viabilizar análise de berílio em amostras ambientais. Os quatro tipos de solo foram escolhidos considerando diferentes propriedades e classes texturais, de modo a ampliar o conhecimento sobre o comportamento de berílio no ambiente.

4.2 Caracterização física e química

Os procedimentos adotados para as análises foram realizados em triplicata e adaptados de Teixeira et al. (2017) e Pavan et al. (1992). As análises de carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e análise granulométrica foram realizadas no Laboratório de Solos da UEL.

4.2.1 Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) das amostras foi determinado em H₂O Ultrapura (Millipore, Bedford, MA, USA) e em cloreto de potássio (KCl) 1,0 mol L⁻¹ em potenciômetro (Novatecnica - NT PHMp) calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00. Uma suspensão de 5,0 mL de H₂O Ultrapura ou KCl e 2,0 g de amostra (solo ou argilomineral) foi agitada manualmente por 60 segundos e deixada em repouso por uma hora para a determinação do pH.

A carga líquida dos coloides (ΔpH) foi determinada a partir da diferença entre pH_{KCl} e pH_{H_2O} (ALMEIDA et al., 2014), conforme equação abaixo.

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad (4.1)$$

4.2.2 Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) é o valor no qual as cargas dos íons determinantes (H⁺ e OH⁻) são iguais. É o ponto de cruzamento de três curvas de pH com diferentes forças iônicas e mesma concentração de íons H⁺ e OH⁻.

Para o pH_{pcz} foram adicionados 10,0 mL de KCl em 3 séries (a, b, c) com diferentes forças iônicas, 0,2 mol L⁻¹ para a curva *a*, 0,02 mol L⁻¹ para a curva *b* e 0,004 mol L⁻¹ para a curva *c*. Foram adicionados volumes diferentes de HCl ou KOH, ambos a 0,1 mol L⁻¹, para obter valores crescentes de pH, e H₂O Ultrapura a 4,0 g da amostra, em baterias de 15 tubos (tubos de 1 a 7, adição de HCl, tubo 8, sem adição, tubos de 9 a 15, adição de KOH) para cada curva, de modo que o volume final da solução fosse 20 mL. A suspensão foi deixada em repouso, com agitação manual por 30 s a cada 8 h por 24 h. Em seguida, o pH foi determinado em potenciômetro (Novatecnica - NT PHMp) calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00. As curvas geradas estão no Apêndice A.

4.2.3 Potencial redox

O potencial redox (Eh) das amostras foi determinado em potenciômetro (Marconi-PA200) com eletrodo combinado Ag/AgCl com fita de Pt. Primeiramente foi avaliada a sensibilidade do eletrodo com uma solução padrão denominada *ZoBell's*, preparada a partir de 0,7455 g de cloreto de potássio (KCl), 0,1408 g de ferrocianeto de potássio trihidratado (K₄Fe(CN)₆·3H₂O), 0,1097 g de ferricianeto de potássio (K₃Fe(CN)₆) e H₂O Ultrapura, completando o volume de 100 mL. O potencial redox foi determinado a partir da adição de 10,0 mL de H₂O Ultrapura a 1,0 g de amostra (NORDSTROM; WILDE, 2005). As espécies químicas

relativas a $Eh \times pH$ são observadas no Diagrama de Pourbaix, no Apêndice B.

4.2.4 Carbono orgânico

Para a determinação do carbono orgânico (CO) nas amostras de solo, foram adicionados 10,0 mL de uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,0667 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado a 0,5 g da amostra. A suspensão foi deixada em repouso por 30 min e em seguida titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal hexaidratado $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O resultado, obtido na forma de carbono orgânico, pode ser convertido para matéria orgânica multiplicando por 1,72; este fator considera 58% de carbono na matéria orgânica do solo (TEIXEIRA et al., 2017; MONIZ; JORGE; VALADARES, 2009; PAVAN et al., 1992). As equações para cálculo de CO estão descritas no Apêndice C.

4.2.5 Capacidade de troca catiônica

A Capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade de íons trocáveis nas amostras. A CTC foi estimada a partir da soma dos cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Al^{3+} e K^+) contidos nas amostras de solo e de argilomineral (TEIXEIRA et al., 2017; MONIZ; JORGE; VALADARES, 2009; PAVAN et al., 1992).

$$CTC \text{ Total} = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [H^+ + Al^{3+}] + [K^+]$$

A extração de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ foi realizada a partir da adição de 100 mL KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10,0 g da amostra. A suspensão foi agitada em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-145) por 5 min e deixada em repouso por 16 h. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 25 mL e adicionada uma solução tampão de pH 10 para proceder a titulação complexométrica com ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. Para a extração de $[Ca^{2+}]$, foi retirada uma alíquota de 25 mL do extrato em KCl e adicionados 4,0 mL de solução KOH 10%, e a solução foi titulada com EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de $[Mg^{2+}]$ foi determinada a partir da diferença entre $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ e $[Ca^{2+}]$.

A extração de $[H^+ + Al^{3+}]$ ocorreu pela adição de 25 mL de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a 10,0 g amostra. A suspensão foi agitada em mesa agitadora orbital por 15 min a 200 rpm, deixada em repouso por 30 min e o pH foi determinado. Ao mesmo extrato foram adicionados 5,0 mL de solução SMP (*Shoemaker, McLean e Pratt*). A suspensão foi agitada por 20 min em mesa agitadora a 200 rpm e deixada em repouso por 16 h. A determinação potenciométrica foi realizada em potenciômetro Quimis (CHAVES; CHAVES; VASCONCELOS, 2007; PAVAN et al., 1992).

A concentração de íons K^+ foi determinada por fotometria de chama (Micronal B462) após a adição de 100 mL da solução extratora *Mehlich-1* a 5,0 g amostra, que foi agitada por 5 min a 200 rpm em mesa agitadora orbital, com posterior repouso por 16 h antes da análise. As equações utilizadas estão descritas no Apêndice C.

4.2.6 Análise granulométrica

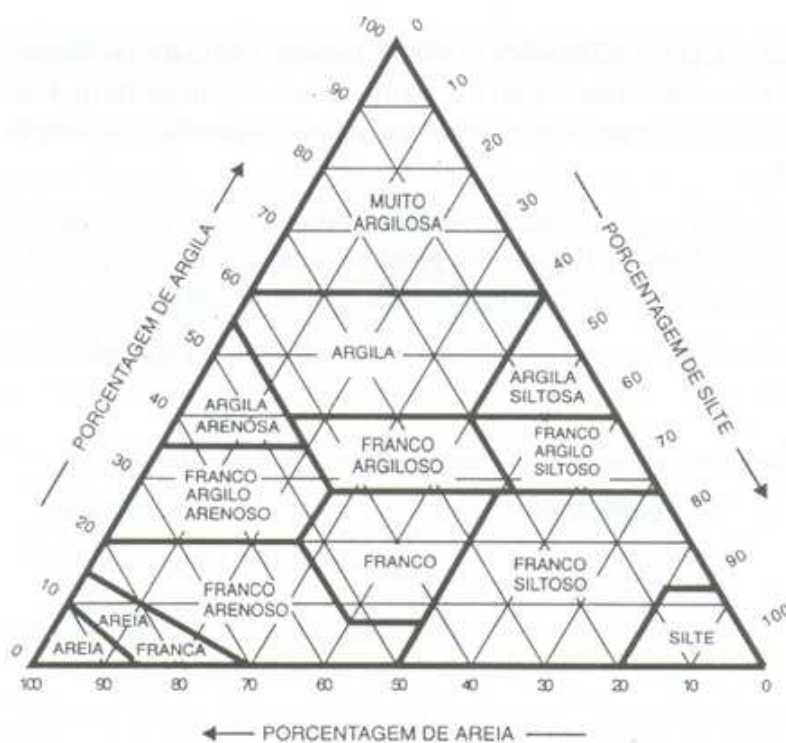
A análise granulométrica permite estimar a contribuição das frações argila, silte e areia das amostras de solo. As frações foram obtidas pelo método da pipeta com agitação lenta. Foram adicionados 90,0 mL de H_2O destilada e 10,0 mL de $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 20,0 g de amostra, e a suspensão foi agitada por 16 h a 180 rpm em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-145). Em seguida, a suspensão foi transferida para uma proveta de 1000 mL e o volume foi completado com H_2O destilada. Para a coleta das alíquotas contendo as frações silte e argila, a suspensão foi agitada manualmente por 30 segundos e deixada em repouso por 4 min. Em seguida, 10,0 mL da suspensão, pipetados a uma profundidade de 10 cm, foram transferidos para uma placa de Petri, previamente pesada, e levada para a estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para obter a massa de argila + silte. A suspensão da proveta foi deixada em repouso por 4 h e em seguida foi realizada uma nova pipetagem a uma profundidade de 5 cm, para retirada de alíquota de 10 mL que foi transferida para uma placa de Petri, previamente pesada, e levada para a estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, obtendo-se a massa de argila da amostra. A massa de silte foi estimada pela diferença entre a massa de argila + silte e a massa de argila. A porcentagem de areia foi calculada pela subtração das porcentagens de argila e silte de 100%.

Paralelamente à análise granulométrica, foi realizada a avaliação da umidade das amostras de solo a partir da pesagem de 20,0 g de amostra, seca em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A diferença entre a massa final (solo seco) e inicial (solo úmido) corresponde à umidade presente nas amostras de solo. A porcentagem de umidade do solo permite corrigir a massa real de solo utilizado nas análises visando eliminar o efeito da massa de água sobre os resultados. As equações utilizadas estão descritas no Apêndice C.

4.2.7 Análise textural

A textura do solo está relacionada à contribuição das frações argila, silte e areia para a massa de solo. As frações são agrupadas em 13 classes texturais representadas pelas diferentes proporções de cada uma. Uma vez conhecidas as proporções das frações, a partir do procedimento descrito no item 4.2.6, a textura do solo pode ser encontrada com auxílio do triângulo textural na Figura 4.1 (RIBEIRO; OLIVEIRA; FILHO, 2012; PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 2005).

Figura 4.1: Triângulo de classificação textural dos solos a partir da proporção de argila, silte e areia presente nos solos.



Fonte: Ribeiro, Oliveira e Filho (2012)

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas de uma amostra sólida. Para a análise de MEV, as amostras foram fixadas sobre *stubs* de alumínio com uma fita de carbono e recobertas com um filme de ouro de 20 nm de espessura para análise em microscópio (Quanta 200-FEI) com 20 kV de tensão e ampliações de 500, 5000 e 20000 vezes. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da UEL.

4.2.9 Elementos majoritários por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (*EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) possibilita a identificação dos elementos presentes em uma amostra, que podem causar algum tipo de interferência no estudo realizado, estabelecendo relações de concentração. A análise de EDXRF foi realizada no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da UEL, em um espectrômetro (Shimadzu EDX-720) com tubo de Rh e detector de silício dopado com lítio, em atmosfera de ar, com colimador de 3 mm, tempo de análise de 100 segundos, no modo quali-quantitativo, com 50 kV na faixa do Ti ao U e 15 kV do Na ao Sc.

4.2.10 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) permite determinar as estruturas cristalinas a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. A análise foi realizada no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da UEL, em um difratômetro (PANalytical X'Pert PRO MPD), com radiação de $K\alpha$ de Cu e geometria Bragg Brentano, θ - 2θ , com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O intervalo de varredura 2θ foi de 5 a 80° com passo angular de $0,03^\circ$, com passo de tempo de 2 segundos. Para desprezar possíveis orientações preferenciais, as amostras foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

4.3 Planejamento fatorial central composto

Neste estudo, foi realizado um planejamento fatorial 2^5 , com cinco variáveis independentes: (i) concentração inicial ($C_{inicial}$), (ii) tempo de agitação (Tempo), (iii) força iônica (FI), (iv) pH e (v) velocidade de agitação (Agitação), conforme apresentado na Tabela 4.1. O preparo das soluções utilizadas no planejamento foi realizado com $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e NaNO_3 (Merck) para a $C_{inicial}$ e solução controladora da força iônica, respectivamente. Para o planejamento, foi utilizado 1,0 g de amostra adicionada a tubos Falcon de 15 mL, nos quais foram adicionadas as soluções de sulfato de berílio e nitrato de sódio de modo que o volume final fosse 10 mL, respeitando a $C_{inicial}$ de cada tubo. Após a agitação pelo tempo estabelecido, as amostras foram centrifugadas (HT 80-2B) por 5 min a 2500 rpm, filtradas em membranas de nylon (Filtrilo) $0,22 \mu\text{m}$ e analisadas por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) (Vista-Pró - Varian), no Instituto Tecnológico do Paraná (Tecpar), com os parâmetros instrumentais e de aquisição descritos na Tabela 4.2. Os resultados foram tratados com a metodologia de superfície de resposta (RSM) no software *Statistica*. As superfícies geradas estão descritas nos Apêndices D a I.

Tabela 4.1: Níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^5

Variáveis	Níveis				
	- 2	- 1	0	1	2
Tempo (h)	3	6	9	12	15
pH	3,00	5,00	7,00	9,00	11,0
Força iônica (mol L^{-1})	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Concentração (mEq L^{-1})	0,50	3,00	5,50	8,00	10,5
Agitação (rpm)	0	15	30	45	60

Tabela 4.2: Parâmetros instrumentais e de aquisição para análise de berílio em ICP-OES

Parâmetros	
Gerador de radiofrequência	40 MHz
Potência da radiofrequência	1,1 kW
Vazão do gás plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Modo de leitura	Altura de pico
Tempo de leitura das réplicas	3 s
Tempo de estabilização	35 s
Replicatas	4
Tocha	Quartzo com tubo injetor de alumina 18, mm I.D.
Linha analítica	234,861 nm

4.4 Ensaio de sorção e dessorção

Para o estudo de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras, foram considerados os resultados do planejamento fatorial e as condições naturais das amostras. Para melhor compreensão do comportamento do berílio no ambiente, as condições do ponto ótimo não foram utilizadas, por serem extremas do encontrado naturalmente.

Para os ensaios de sorção e dessorção, foram utilizados BeSO₄.4H₂O (Sigma-Aldrich), NaNO₃ (Merck) e Ca(NO₃)₂.4H₂O (Nuclear). Os ensaios foram realizados em tubos Falcon de 15 mL, adicionando-se 10,0 mL da solução de berílio na faixa de 0,1 a 10,0 mEq L⁻¹ a 1,0 g de amostra, mantendo a força iônica constante com NaNO₃ 0,0025 mol L⁻¹. Foi feita a determinação do pH da solução inicial (pH pré-sorção), e os tubos foram agitados por 24 horas a 35 rpm. As soluções foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos e filtradas em membrana de *nylon* (Filtrilo) de 0,22 μm. O pH pós-sorção foi determinado e a solução analisada por ICP-OES no Instituto Tecnológico do Paraná, segundo os parâmetros da Tabela 4.2.

Os ensaios de dessorção foram realizados a partir da solução mais concentrada da sorção (10 mEq L⁻¹). Após agitação por 24 horas, uma alíquota de 5,0 mL foi retirada e substituída por uma alíquota de mesmo volume de solução Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹. O procedimento foi repetido por 10 dias consecutivos. O pH de todas as alíquotas foi determinado. As alíquotas foram analisadas por ICP-OES (Tabela 4.2) e os dados tratados no software MatLab 7.0, utilizando a ferramenta *cftools* para o ajuste matemático.

A adequação do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²) e a raiz quadrada

do erro médio (RMSE) na Equação (4.2), com 95% de limite de confiança.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^a \left[\frac{(C_{sorb} - \hat{C}_{sorb})^2}{a - p} \right]} \quad (4.2)$$

para a qual C_{sorb} e \hat{C}_{sorb} são observadas experimentalmente e previstas pelos valores da concentração do modelo, respectivamente, a é o número de pontos e p é o número dos coeficientes ajustados a partir do modelo.

A partir das isotermas de sorção e dessorção, índices de histerese (IH) e fatores de mobilização (FM), que auxiliam na compreensão do processo de dessorção, são calculados com base na integração da área sob as curvas de sorção e dessorção, de acordo com as Equações 4.3 e 4.4.

$$IH = \frac{A_d - A_s}{A_m} \quad (4.3)$$

sendo A_d é área de dessorção, A_s área de sorção e A_m área máxima.

$$FM = (1 - IH)B \quad (4.4)$$

sendo B um fator de normalização, dado pela Equação 4.5.

$$B = \frac{Int(1 - A_d)}{A_{ideal}} \quad (4.5)$$

Adicionalmente, a viabilidade do processo de sorção do ponto de vista termodinâmico pode ser avaliada por um parâmetro denominado fator de separação (R_L), calculado pela Equação 4.6, e indica se o processo de sorção é favorável ou desfavorável. Valores de $R_L > 1$, a sorção é considerada desfavorável, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$ e irreversível quando $R_L = 0$ (FOO; HAMEED, 2010).

$$R_L = \frac{1}{(1 + KC_0)} \quad (4.6)$$

sendo C_0 a concentração máxima (10 mEq L⁻¹)

Outros parâmetros como o coeficiente de distribuição na sorção (K_d) e na dessorção ($K_{d,des}$), calculados pelas Equações 4.7 e 4.8, dão uma estimativa da afinidade do íon com a fase sólida e podem ser analisados juntamente com a eficiência de sorção (ES) e a eficiência de dessorção (ED), calculadas de acordo com as Equações 4.9 e 4.10 (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988; FOO; HAMEED, 2010).

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (4.7)$$

na qual C_{sorb} é a concentração sorvida e C_{eq} é a concentração mantida em solução no equilíbrio.

$$K_{d,des} = \frac{C_{sorb,d}}{C_{eq,d}} \quad (4.8)$$

na qual $C_{sorb,d}$ a concentração que se manteve sorvida na dessorção e $C_{eq,d}$ a concentração do íon remanescente na solução após a dessorção.

$$ES = 100 \times \left(\frac{C_{inicial} - C_{eq}}{C_{inicial}} \right) \quad (4.9)$$

sendo $C_{inicial}$ a concentração inicial adicionada.

$$ED = 100 \times \left(\frac{C_{eq,d}}{C_{sorb,d}} \right) \quad (4.10)$$

Desta forma, os processos de sorção e dessorção e conseqüente mobilidade de íons berílio no solo e em argilominerais podem ser avaliados.

4.5 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada de modo a compreender quais características físicas e químicas das amostras apresentam maior influência no processo de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de solo e argilomineral. A análise de componentes principais foi realizada com o software MatLab 7.0.

Para os solos, foram consideradas as características físicas e químicas: pH_{H_2O} , pH_{pcz} , ΔpH , potencial redox (Eh), capacidade de troca catiônica total (CTC), carbono orgânico (CO), frações minerais (argila, silte e areia), os quatro primeiros elementos majoritários (Fe, Al, Si e Ti) e os parâmetros obtidos a partir das isotermas de sorção e dessorção: capacidade máxima de sorção (b) e fator de mobilização (FM). As características físicas e químicas consideradas para os argilominerais foram praticamente as mesmas, exceto CO, frações minerais e elementos majoritários, que foram Fe, Al, Si e K.

5 Resultados e Discussão

5.1 Processos de sorção e dessorção nas amostras de solo

5.1.1 Caracterização física e química das amostras de solo

Os resultados dos parâmetros físicos e químicos das amostras de solo estão apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.

Tabela 5.1: pH em H₂O Ultrapura, KCl e CaCl₂, ΔpH, pH_{pcz} e Eh das amostras de solo

Amostra	pH			ΔpH	pH _{pcz}	Eh (V)
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂			
Solo 1	5,97 ± 0,04	4,85 ± 0,05	5,63 ± 0,03	- 1,13 ± 0,08	2,97	0,34 ± 0,00
Solo 2	6,03 ± 0,04	4,91 ± 0,03	5,52 ± 0,00	- 1,12 ± 0,07	2,97	0,33 ± 0,00
Solo 3	6,20 ± 0,02	5,04 ± 0,02	5,65 ± 0,02	- 1,16 ± 0,04	3,52	0,33 ± 0,00
Solo 4	6,28 ± 0,04	5,20 ± 0,01	5,81 ± 0,01	- 1,03 ± 0,04	3,55	0,33 ± 0,00

KCl (1,0 mol L⁻¹); CaCl₂ (0,1 mol L⁻¹); ΔpH = pH_{KCl} - pH_{H₂O}; pH_{pcz} - pH no ponto de carga zero; Eh - potencial redox

O pH em H₂O das amostras de solo variou de 5,97 a 6,28, sendo portanto estes solos classificados como moderadamente ácidos de acordo com a Embrapa (SANTOS et al., 2018). Solos com maior caráter ácido, em geral, podem promover a solubilização de minerais quando comparados a solos neutros ou ligeiramente alcalinos (CURI; KAMPF, 2012). A carga líquida dos coloides (ΔpH) para as amostras apresentou valores negativos, sendo que o pH_{KCl} foi menor que o pH_{H₂O}, indicando a predominância de cargas superficiais negativas e favorecendo a retenção de cátions. Os resultados de ΔpH são reforçados pelo resultado do pH_{pcz}, que apresentou valor inferior ao do pH, como mostrado na Tabela 5.1 e na Figura A.2 (Apêndice A). Um valor de pH_{pcz} menor que o pH, indica predominância de cargas superficiais negativas.

A relação entre pH e Eh permite definir qual espécie poderá ser preferencialmente sorvida pelas amostras, fazendo uso do Diagrama de Pourbaix (Figura B.1; Apêndice B). A espécie predominante ao relacionar um Eh de aproximadamente 0,33 V para as amostras de solo e a faixa de pH (5,97 a 6,28) é BeOH⁺, passível de sorção sobre a superfície negativa dos solos estudados.

Tabela 5.2: Capacidade de troca catiônica (CTC) e carbono orgânico (CO) das amostras de solo

Amostra	CTC (cmol _c kg ⁻¹)					CO (g kg ⁻¹)
	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[H ⁺ + Al ³⁺]	[K ⁺]	Total	
Solo 1	8,63 ± 0,08	1,61 ± 0,06	4,32 ± 0,04	0,94 ± 0,04	15,50 ± 0,06	17,53 ± 0,96
Solo 2	7,06 ± 0,08	2,53 ± 0,07	3,74 ± 0,07	0,16 ± 0,01	13,49 ± 0,01	14,81 ± 1,27
Solo 3	9,53 ± 0,01	2,05 ± 0,01	4,11 ± 0,01	0,80 ± 0,01	16,49 ± 0,04	19,09 ± 0,32
Solo 4	4,61 ± 0,05	1,72 ± 0,09	2,48 ± 0,04	0,17 ± 0,01	8,98 ± 0,16	02,73 ± 0,32

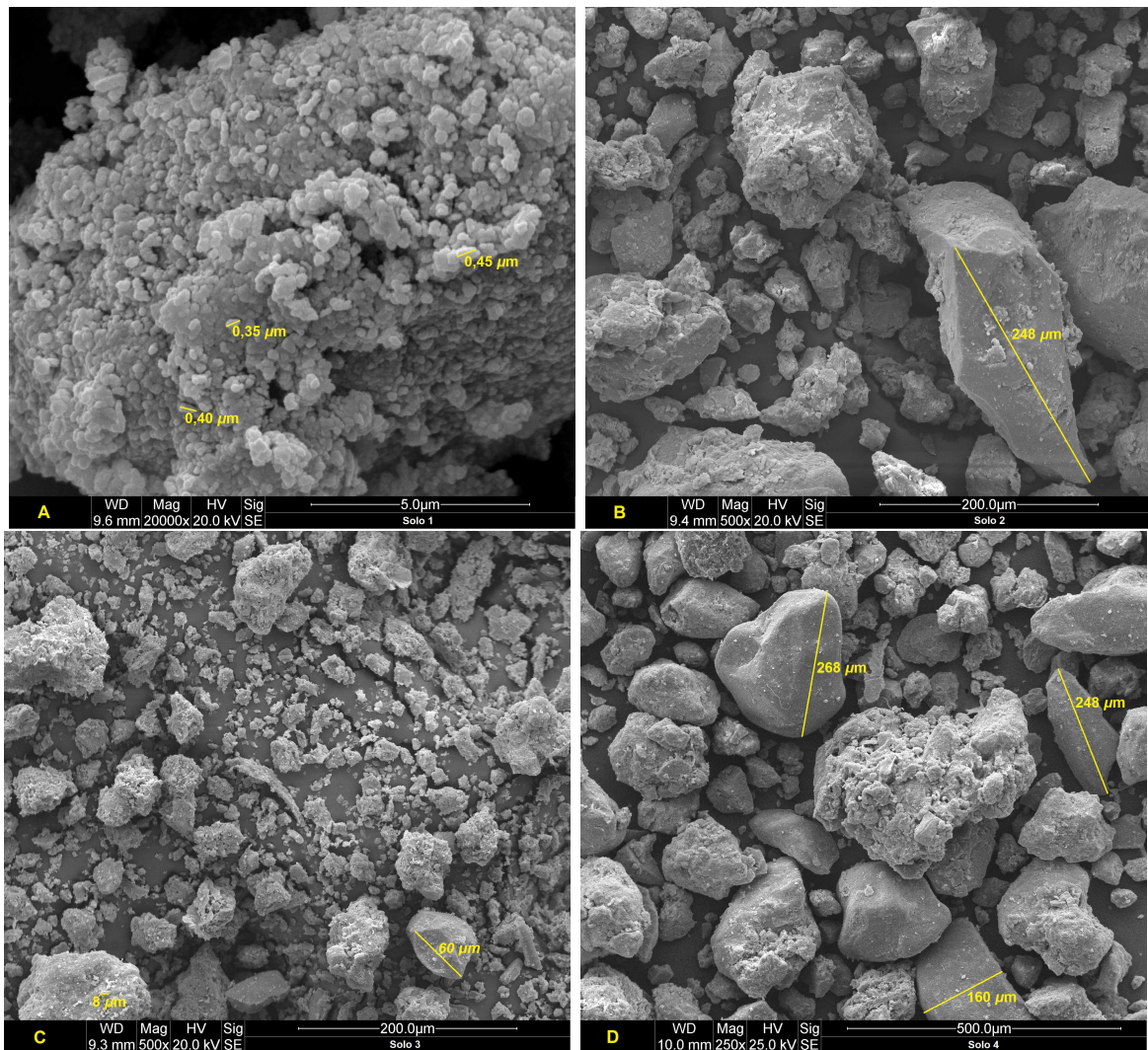
Os solos 1 e 3 apresentaram os maiores valores de CTC, além do maior valor de carga líquida negativa em superfície (ΔpH), em acordo com a relação entre capacidade de troca catiônica do solo e o número máximo de sítios de sorção disponíveis para a sorção de cátions, e conseqüentemente, com a capacidade máxima de sorção.

O solo 3 apresentou o maior teor de CO e conseqüentemente o maior teor de MO, apresentando também a maior diferença entre o pH_{KCl} e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, enquanto o Solo 4 apresentou o menor teor de MO e o menor resultado de ΔpH , demonstrando a relação entre matéria orgânica e cargas elétricas superficiais. O teor de CO variou de 2,73 a 19,1 g kg⁻¹. Solos que apresentam maior teor de CO possuem maior probabilidade de sorção de cátions. Vale aqui destacar a importância da MO sobre a sorção de cátions metálicos, devido principalmente a agrupamentos fenólicos e carboxílicos com sítios de sorção expostos que conferem carga negativa proveniente da dissociação do hidrogênio da superfície (DICK et al., 2009). Assim, a MO está intimamente relacionada com a presença de cargas elétricas na superfície do solo. Quanto maior o teor de MO do solo, maior o número de cargas elétricas (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009), o que pôde ser aqui observado, ao relacionar a MO com o ΔpH .

Tabela 5.3: Porcentagem das frações minerais (argila, silte e areia) das amostras de solo

Amostra	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
Solo 1	70,40	23,01	06,59
Solo 2	18,13	15,05	66,82
Solo 3	39,00	35,03	25,97
Solo 4	12,76	06,12	81,12

Figura 5.1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de solo 1 ampliada 20000x (A), solo 2 500x (B), solo 3 500x (C) e solo 4 250x (D)



As frações argila, silte e areia em amostras de solo são relativas a partículas menores que $2 \mu\text{m}$, entre 2 e $53 \mu\text{m}$ e maiores de $53 \mu\text{m}$, respectivamente. A análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.1) mostra partículas irregulares variando de $0,35$ a $0,45 \mu\text{m}$ nas amostras do solo 1, correspondentes à fração argila. O solo 2 apresentou partículas que caracterizam a fração areia, com tamanho aproximado de $240 \mu\text{m}$ e o solo 3 apresentou partículas de 6 a $60 \mu\text{m}$, correspondentes a frações silte e areia. Partículas com tamanho superior a $160 \mu\text{m}$ no solo 4 caracterizam fração areia. É importante observar que partículas entre 10 e $25 \mu\text{m}$ são capazes de atingir o trato respiratório, prejudicando a laringe e os alvéolos pulmonares, além de levar contaminantes à corrente sanguínea (CDC, 1992).

As imagens da MEV mostram concordância com os resultados da análise granulométrica dos solos (Tabela 5.3), com a maior proporção de fração argila no solo 1, em relação às frações silte e areia. As amostras de solo 2 e 4 apresentaram maior quantidade de areia, enquanto o solo 3 apresentou proporções similares das frações argila, silte e areia. Fazendo uso do triângulo textural (Figura 4.1), os solos 1, 2, 3 e 4 podem ser classificados como Muito

Argiloso, Franco Arenoso, Franco Argiloso e Areia Franca, respectivamente.

A análise por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) (Tabela 5.4) permitiu identificar os elementos majoritários presentes nas amostras em função da intensidade dos picos. De modo geral, para os quatro solos foram encontrados os mesmos elementos (Fe, Al e Si) com porcentagens diferentes. Para os solos 1 e 3, o elemento com maior porcentagem foi o Fe, o que coincide com o resultado da análise granulométrica, que indicou predomínio da fração argila, composta principalmente por óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio. Os solos 2 e 4 apresentaram o Si como elemento majoritário, condizente com a maior porcentagem de areia (óxido de silício) nesses solos.

Tabela 5.4: Análise de elementos majoritários das amostras de solo por EDXRF (%±desvio padrão)

	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
Elem.	%±dp	%±dp	%±dp	% ±dp
Fe	61,86±0,51	33,99±7,95	57,25±2,07	23,38±1,26
Al	15,38±0,52	12,99±1,59	09,00±2,90	10,97±0,90
Si	13,58±0,31	41,78±4,88	20,29±0,48	53,76±0,81
Ti	6,62±0,56	4,90±0,84	10,63±0,13	6,13±0,86
Mn	0,76±0,06	—	1,37±0,51	—
Ca	0,53±0,03	1,61±0,11	—	1,35±0,12
K	—	2,78±0,58	0,81±0,01	3,03±0,16
Outros	1,27±0,09	1,95±0,60	0,65±0,40	1,38±0,21

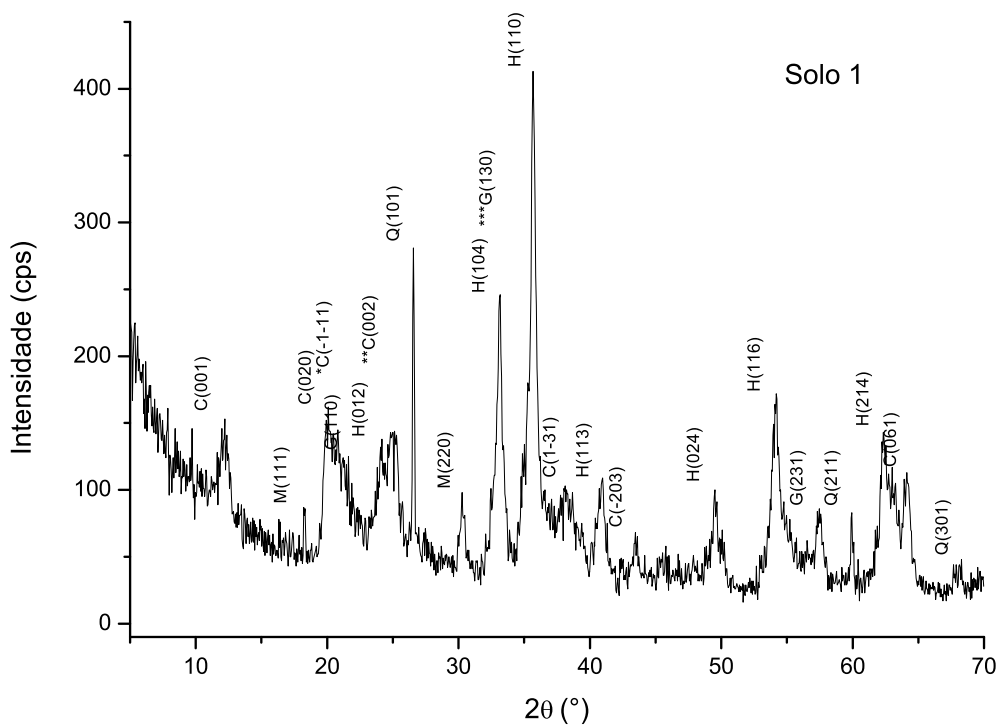
— (não detectado)

A estrutura cristalina das amostras foi identificada a partir do difratograma de raios X nas Figuras 5.2 e 5.3. Os minerais encontrados nas amostras de solo foram: Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Quartzo (SiO_2), Haloisita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Magnetita (Fe_3O_4), Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

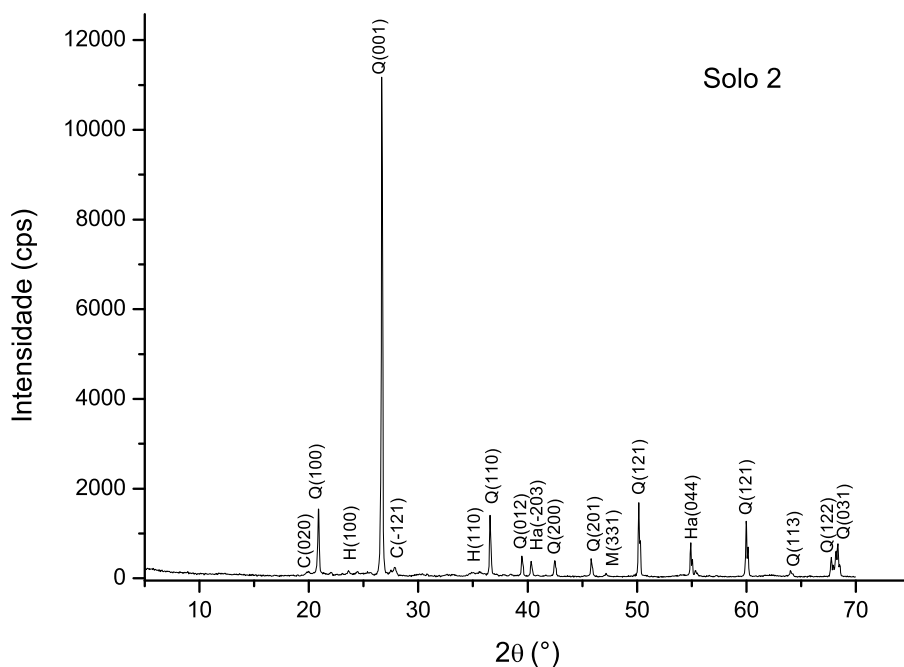
O solo 1 contém caulinita, magnetita, hematita, quartzo e goethita em sua composição mineral. Correlacionando esses minerais com a análise por EDXRF, o Fe, elemento com maior porcentagem está presente em magnetita, hematita e goethita, o Al na caulinita, e o Si em caulinita e quartzo. O solo 2 é constituído pelos minerais quartzo, hematita, caulinita, haloisita e magnetita, sendo o Si presente em quartzo, haloisita e caulinita, minerais compostos também por Al. O Fe está presente na forma de hematita e magnetita neste solo. O solo 3 contém quartzo, hematita e caulinita em sua composição mineralógica, coincidindo com a análise de EDXRF, que apresentou como elementos majoritários o Fe (hematita), o Al (caulinita) e o Si (quartzo e caulinita). O solo 4 apresentou apenas quartzo e caulinita em sua composição mineralógica, coincidindo com Si majoritário a partir da fluorescência de

raios X.

Figura 5.2: Difratoograma de raios X das amostras de Solo 1 e Solo 2

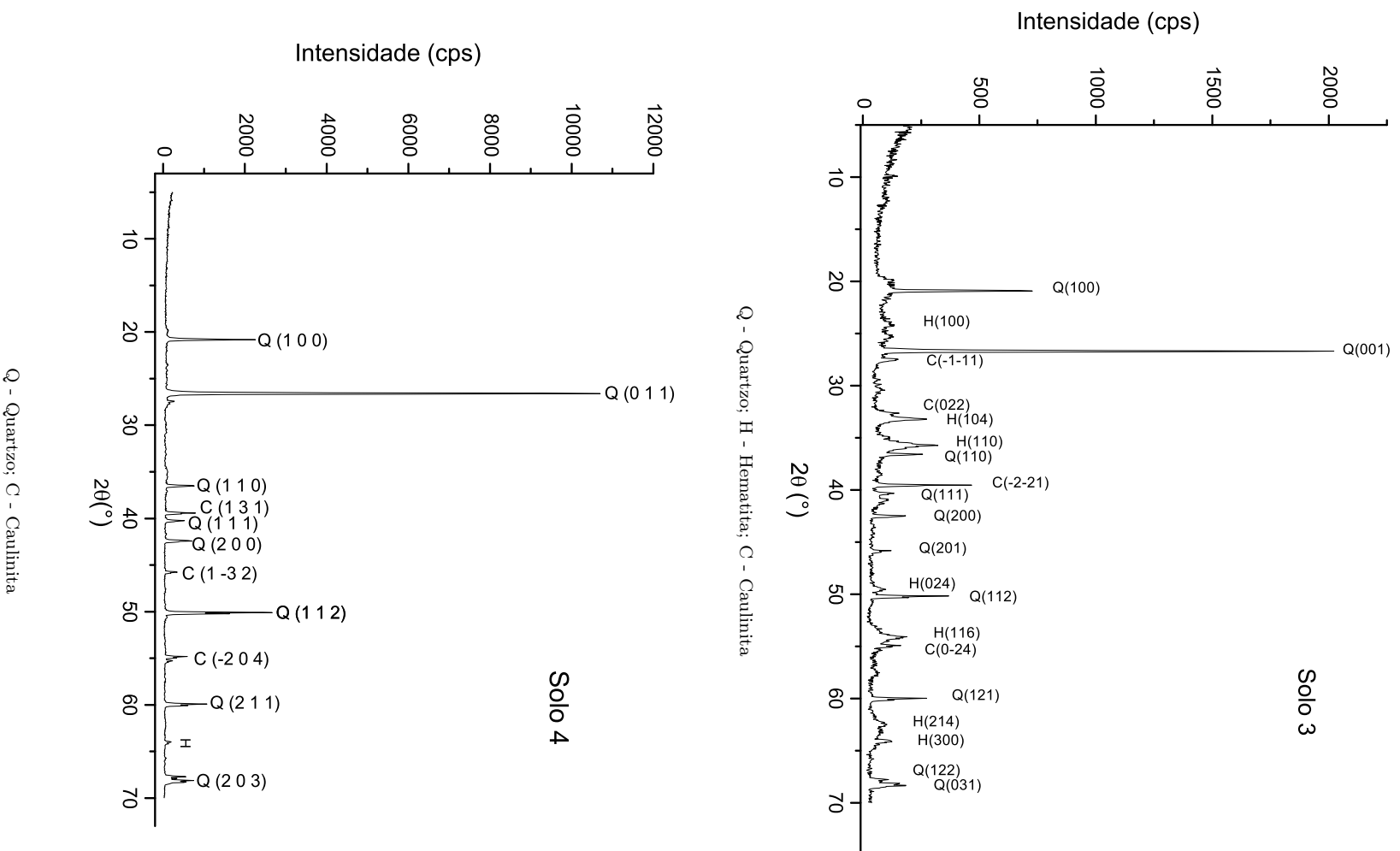


C - Caulinita; M - Magnetita; H - Hematita; Q - Quartzo; G - Goethita; *C(-1-11) - 21,26 ; **C(002) - 24,86; ***G(130) - 33,24



Q - Quartzo; H - Hematita; C - Caulinita; Ha - Haloisita; M - Magnetita

Figura 5.3: Difatograma de raios X das amostras de Solo 3 e Solo 4



5.1.2 Planejamento fatorial central composto 2^5 em solo

As superfícies de resposta geradas a partir do planejamento fatorial 2^5 permitiram definir a influência específica de variáveis na sorção de berílio nas amostras de solo. Além disso, foi possível estimar a capacidade máxima de sorção a partir dos pontos ótimos, que representam as condições ideais do experimento. Para as superfícies de resposta, a concentração sorvida (C_{sorb}) foi calculada pela Equação (5.1).

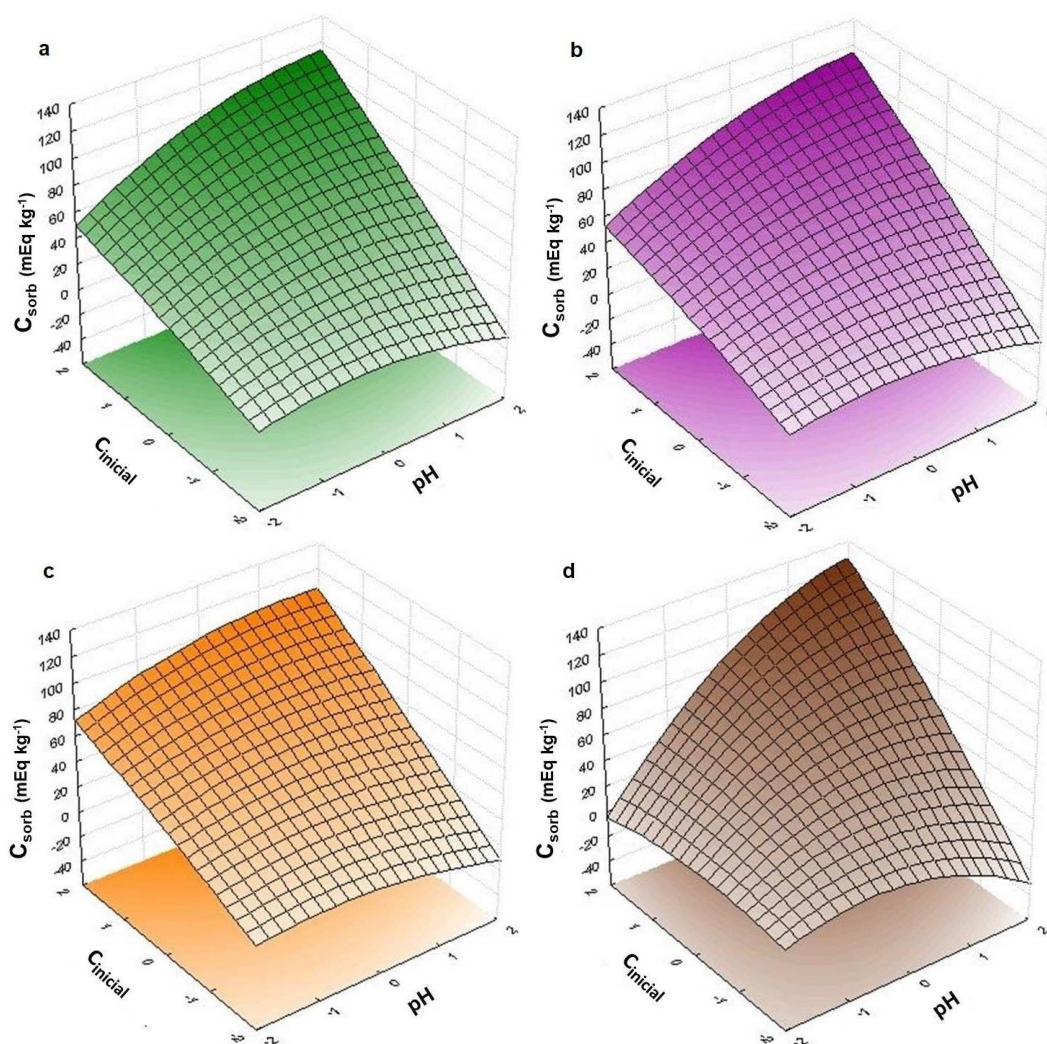
$$C_{sorb} = (C_{inicial} - C_{eq}) \times \frac{V_f}{m} \quad (5.1)$$

- $C_{inicial}$ = Concentração inicial (mEq L⁻¹)
- C_{sorb} = Concentração sorvida (mEq kg⁻¹)
- C_{eq} = Concentração em equilíbrio (mEq L⁻¹)
- V_f = Volume final da solução (0,01 L)
- m = Massa da amostra (0,001 kg)

A $C_{inicial}$ e o pH da solução (Figura 5.4) foram as variáveis de maior influência na sorção de berílio nas amostras de solo. Os solos 1, 2 e 3 apresentaram comportamento similares (Figuras 5.4a, 5.4b e 5.4c). A concentração inicial foi a variável de maior influência na concentração sorvida (C_{sorb}), e o pH teve influência mais significativa para concentrações mais elevadas, principalmente para os solos 1 e 2. Para os três primeiros solos, a maior C_{sorb} ocorreu para o maior nível de pH (pH = 11,0) e de $C_{inicial}$ (10,5 mEq kg⁻¹) do planejamento (Tabela 4.1). Houve efeito sinérgico apenas para o solo 4, no qual as maiores concentrações sorvidas foram observadas quando do aumento simultâneo das variáveis pH e $C_{inicial}$ (Figura 5.4d). A menor sorção de berílio em valores baixos de pH ocorre em função da maior concentração de íons hidrônio que podem competir com os íons berílio pelos sítios sortivos dos solos e pela menor quantidade de sítios sortivos disponíveis.

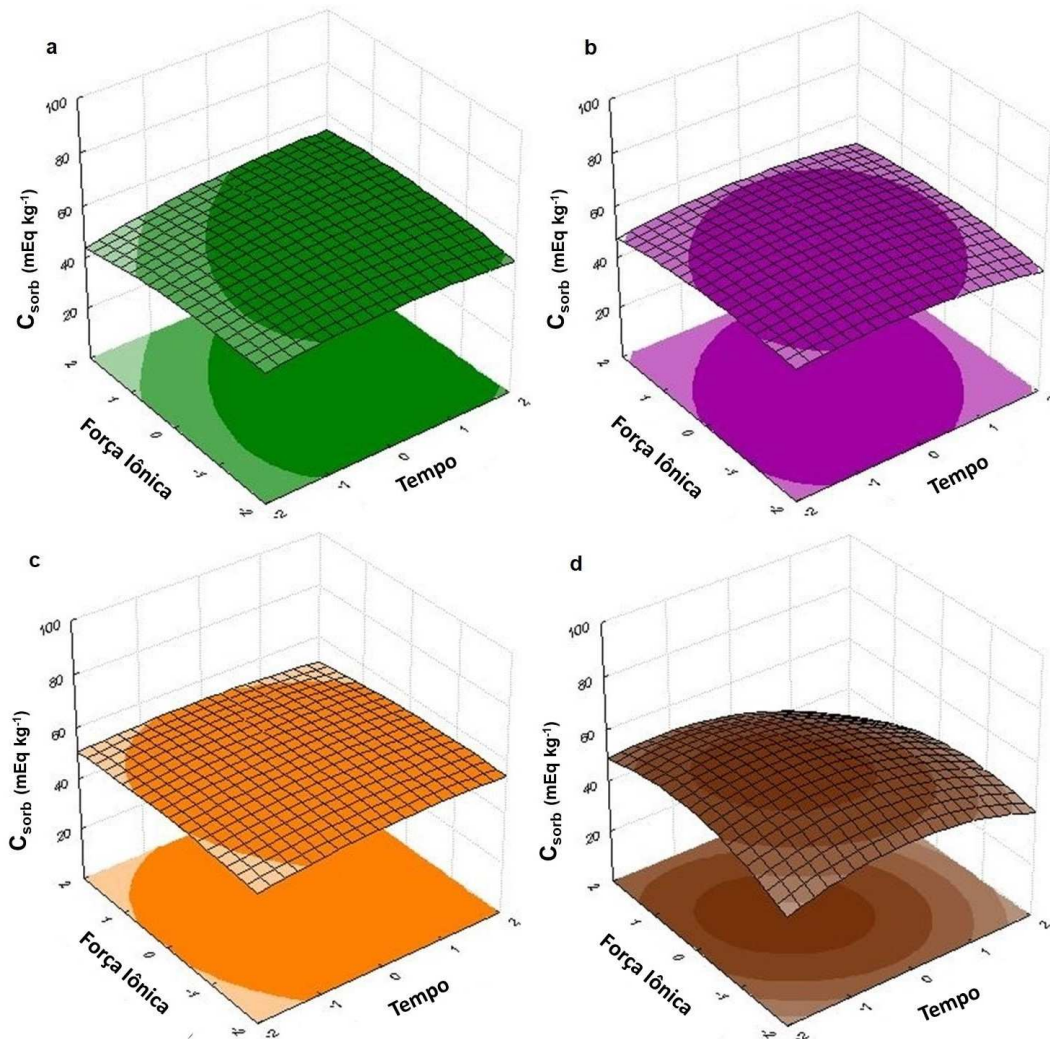
Ao relacionar as variáveis tempo de agitação × força iônica (Figura 5.5), tempo de agitação × velocidade de agitação (Figuras D.1e, E.1e, F.1e e G.1e; nos Apêndices D, E, F e G) e velocidade de agitação × força iônica (Figuras D.1b, E.1b, F.1b e G.1b; nos Apêndices D, E, F e G) observa-se pequena variação da C_{sorb} com a variação dos níveis e portanto pequena influência destas variáveis na sorção de berílio em solo. No solo 1, a maior sorção ocorreu para os maiores níveis das variáveis. Nos solos 2 e 3, a maior sorção foi observada na região central da superfície; tempo de agitação de 6 a 12 horas, velocidade de agitação de 15 a 45 rpm, e força iônica de 0,25 a 0,75 mol L⁻¹ (níveis entre -1 e 1). A sorção foi gradual no solo 4, com um máximo entre os níveis -1 e 0 para o tempo de agitação (6 e 9 horas) e entre

Figura 5.4: Superfície de resposta para a influência da concentração inicial \times pH (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4



os níveis 0 e 1 para as variáveis força iônica (0,50 e 0,75 mol L⁻¹) e velocidade de agitação (30 e 45 rpm).

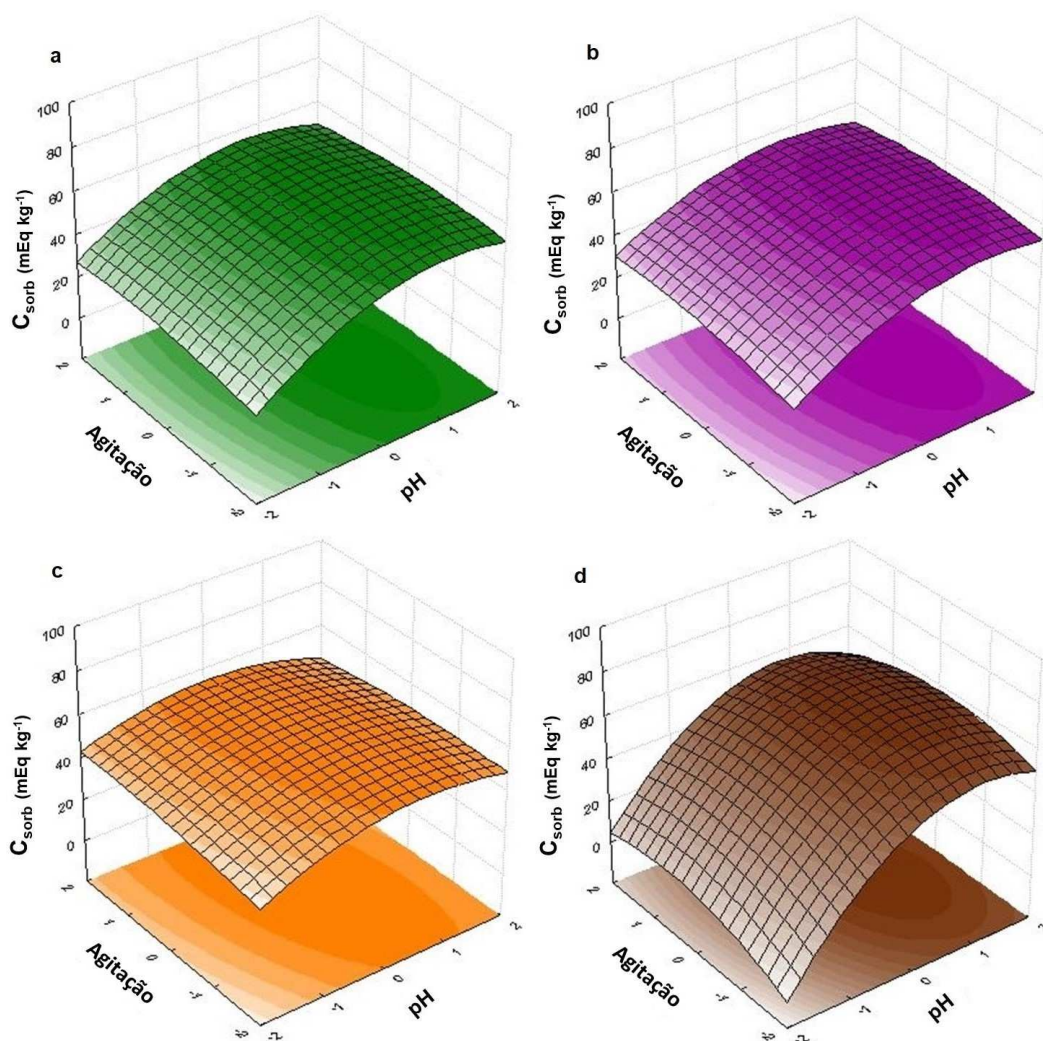
Figura 5.5: Superfície de resposta para a influência da força iônica × tempo de agitação (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4



O pH, quando relacionado com a velocidade de agitação (Figura 5.6), com a força iônica (Figuras D.1c, E.1c, F.1c e G.1c; nos Apêndices D, E, F e G) e com o tempo de agitação (Figuras D.1d, E.1d, F.1d e G.1d; nos Apêndices D, E, F e G), apresentou maior influência na sorção de berílio do que as outras variáveis. De modo geral, os solos apresentaram comportamentos semelhantes. Os solos 1, 2 e 4 obtiveram maior sorção para pH 7,00 (nível 1) e agitação entre 15 e 45 rpm (níveis -1 e 1) e força iônica entre 0,25 e 0,75 mol L⁻¹ (níveis -1 e 1). No entanto, o solo 4 apresentou maior faixa de C_{sorb} e maior influência do pH. O terceiro solo obteve uma menor faixa de C_{sorb} comparada com outros solos, sendo a concentração máxima sorvida em pH entre os níveis 0 e 1 (pH entre 7,00 e 9,00) e abrangendo todos os níveis de força iônica e agitação.

Quando a concentração inicial foi relacionada com a velocidade de agitação (Figura 5.7), com a força iônica (Figuras D.1a, E.1a, F.1a e G.1a; nos Apêndices D, E, F e G) e com o

Figura 5.6: Superfície de resposta para a influência da velocidade de agitação \times pH (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4



tempo de agitação (Figuras D.1f, E.1f, F.1f e G.1f; nos Apêndices D, E, F e G), pôde-se observar comportamento semelhante para os quatro tipos de solo; a C_{sorb} aumentou com a $C_{inicial}$.

Figura 5.7: Superfície de resposta para a influência da velocidade de agitação \times concentração inicial (a) Solo 1 (b) Solo 2 (c) Solo 3 (d) Solo 4

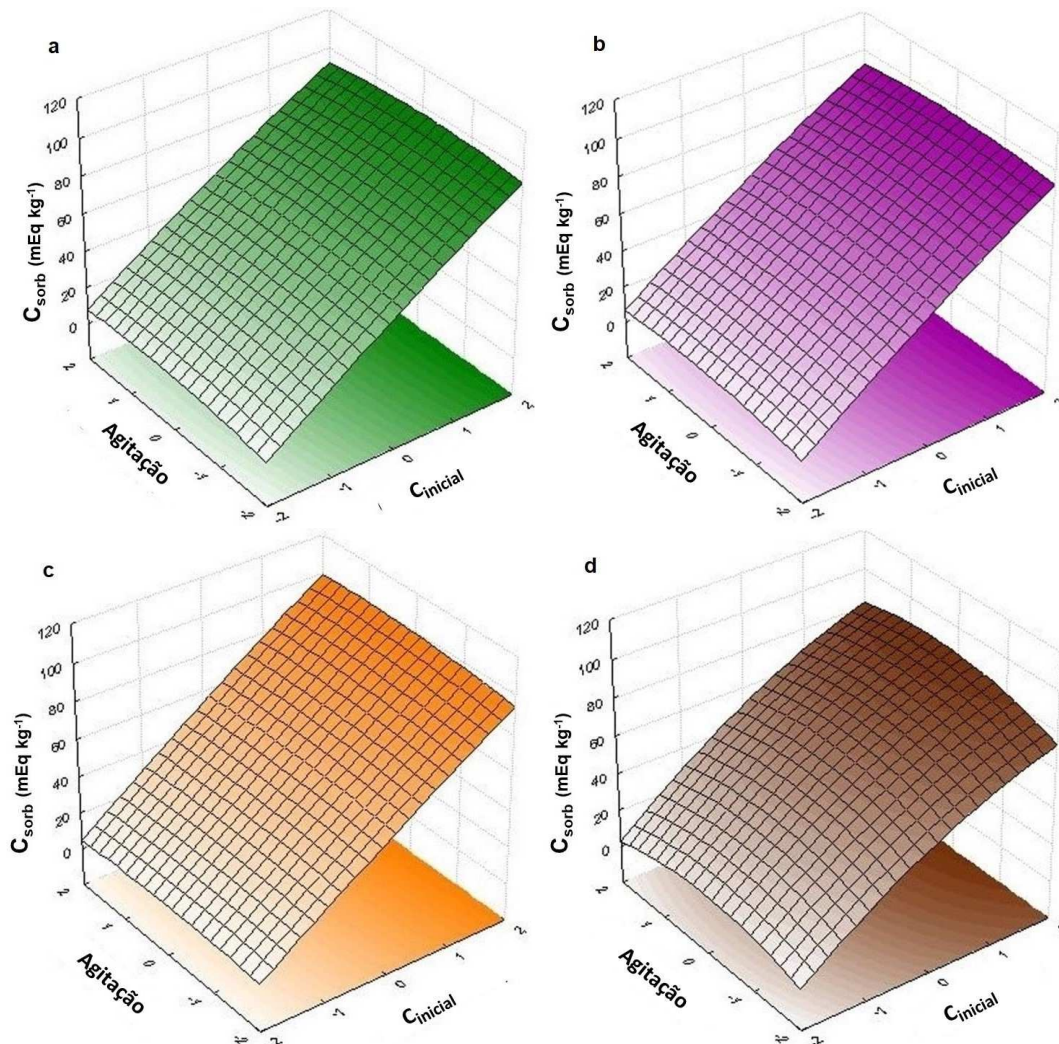


Tabela 5.5: Pontos ótimos para as amostras de solo e sua respectiva capacidade máxima de sorção (mEq kg^{-1})

	Pontos ótimos					
	Tempo	pH	Força iônica	$C_{inicial}$	Agitação	C_{sorb}
Solo 1	15	11,0	0,50	10,5	60	107,16
Solo 2	15	11,0	1,00	10,5	60	105,10
Solo 3	15	9,00	0,25	8,00	60	105,75
Solo 4	15	11,0	0,75	10,5	60	108,97

Tempo - horas; Força iônica - mol L^{-1} ; $C_{inicial}$ - mEq L^{-1} ; Agitação - rpm; C_{sorb} - mEq kg^{-1}

Os pontos ótimos foram diferentes de um solo para o outro, com exceção do tempo e da velocidade de agitação que para todos os solos foram os níveis máximos. A combinação dos

níveis das variáveis no ponto ótimo representa a condição ideal de máxima sorção. Nestas condições, embora similares, estima-se que o solo 4 apresente uma capacidade de sorção de berílio levemente maior, seguido pelos solos 1, 2 e 3, respectivamente. Esta diferença pode estar associada à maior dependência de pH para a expressão de cargas negativas na superfície do solo 4, enquanto os demais solos têm predomínio da cargas permanentes em sua superfície, devido a substituições isomórficas. A maior influência do pH na sorção para o solo 4 pode ser explicada pela dependência do pH para a expressão de cargas superficiais negativas. As cargas dependentes do pH aumentam com o aumento do pH, e surgem das quebras das ligações nas bordas do argilomineral (MELO; WYPYCH, 2009). Cargas deste tipo são frequentemente encontradas em argilominerais do tipo 1:1, como o caso da caulinita (MELO; WYPYCH, 2009), principal mineral encontrado no solo 4.

5.1.3 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras de solo

O comportamento de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de solo foi avaliado por isotermas ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich. As isotermas de sorção nas Figuras 5.8 e 5.9 foram similares, podendo ser classificadas como do tipo L. Isothermas deste tipo indicam que o sorvato possui alta afinidade com a superfície do solo e complexação de esfera interna (ESSINGTON, 2015). Os resultados na Tabela 5.6 demonstram um bom ajuste do modelo, com coeficiente de determinação elevado ($R^2 > 0,998$) e a raiz quadrada do erro médio baixa ($RMSE < 3,1\%$). A partir do modelo são obtidos parâmetros ajustáveis como capacidade máxima de sorção ($b = b_1 + b_2$), afinidade sorvente-sorvato (K_1 e K_2) e heterogeneidade (n_1 e n_2).

Tabela 5.6: Parâmetros de sorção e dessorção obtidos pelo ajuste com modelo duplo de Langmuir-Freundlich; o subscrito d é relativo à dessorção

Amostra	b_1	b_2	b	K_1	K_2	n_1	n_2	R^2	$RMSE$
Solo 1	22,4	63,7	86,1	332	1,99	1,09	1,42	0,999	1,66
Solo 2	5,10	123	128	1010	0,49	24,2	0,48	0,999	1,47
Solo 3	19,7	91,1	111	767	3,18	2,03	1,01	0,998	2,82
Solo 4	22,7	43,8	66,5	72,7	0,56	0,85	1,46	0,999	0,66
Amostra	b_{1d}	b_{2d}	b_d	K_{1d}	K_{2d}	n_{1d}	n_{2d}	RR_d^2	$RMSE_d$
Solo 1	73,6	7,97	81,6	264	0,68	0,68	6,03	0,999	0,380
Solo 2	65,0	10,0	75,0	81,8	0,57	0,74	10,9	0,998	0,31
Solo 3	87,5	5,97	93,5	52,7	1,18	1,19	9,92	0,991	0,583
Solo 4	53,0	21,5	74,5	141	0,03	0,81	0,65	0,987	0,481

b (mEq kg⁻¹); K (L mEq⁻¹); R^2 (coeficiente de determinação); $RMSE$ (raiz quadrada do erro médio)

As amostras de solo apresentaram dois tipos de sítios de sorção (b_1 e b_2) com diferentes afinidades (K_1 e K_2). O parâmetro b , dado por ($b_1 + b_2$) indica alta capacidade de sorção para todas as amostras, principalmente para os solos 2 e 3, devido à alta afinidade de íons berílio pelo sorvente, com estreita relação com o tipo de curva de sorção encontrado. O solo

Figura 5.8: Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de Solo 1 (a) e Solo 2 (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22 °C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R^2 e $RMSE$ estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.

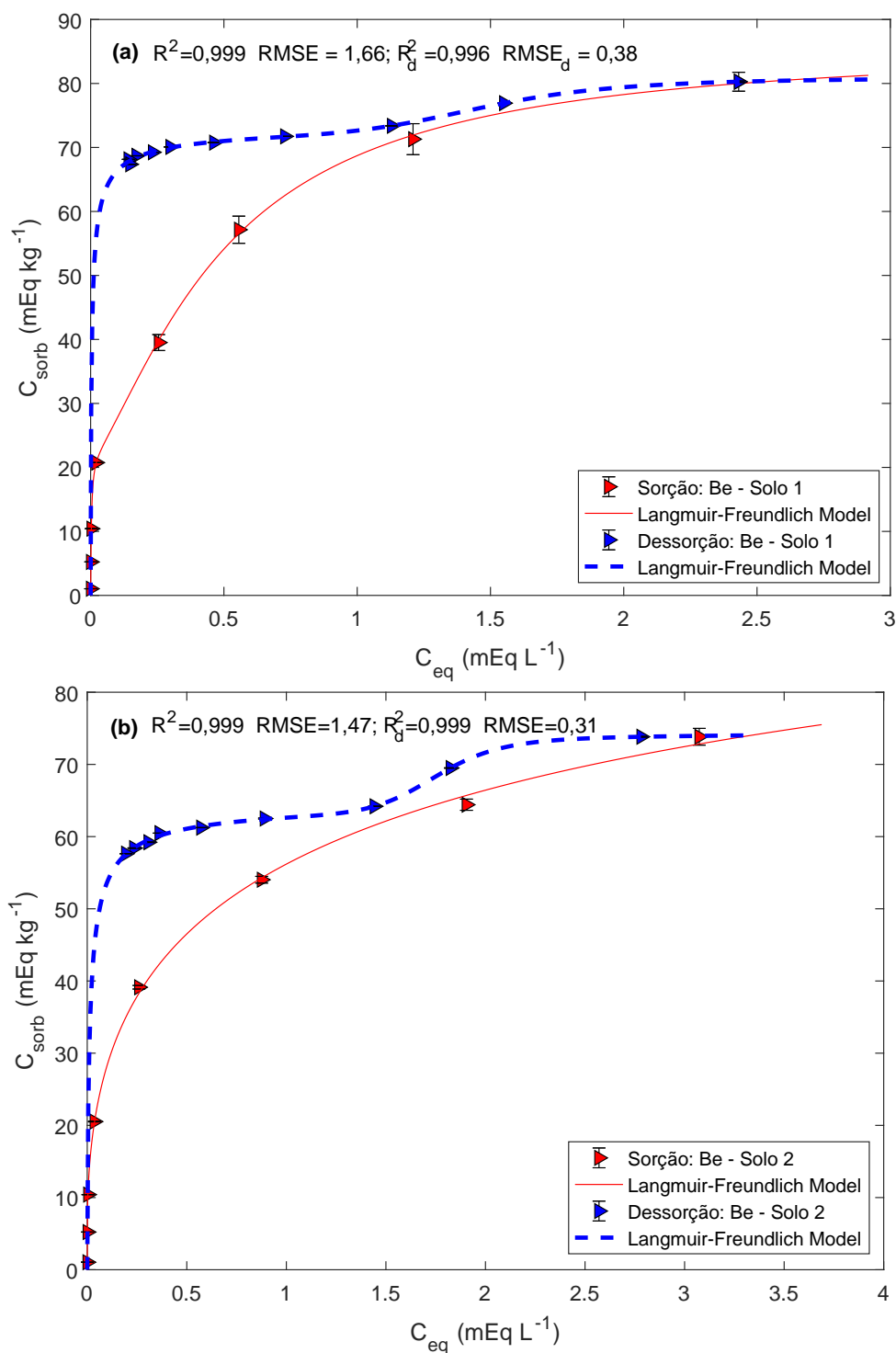
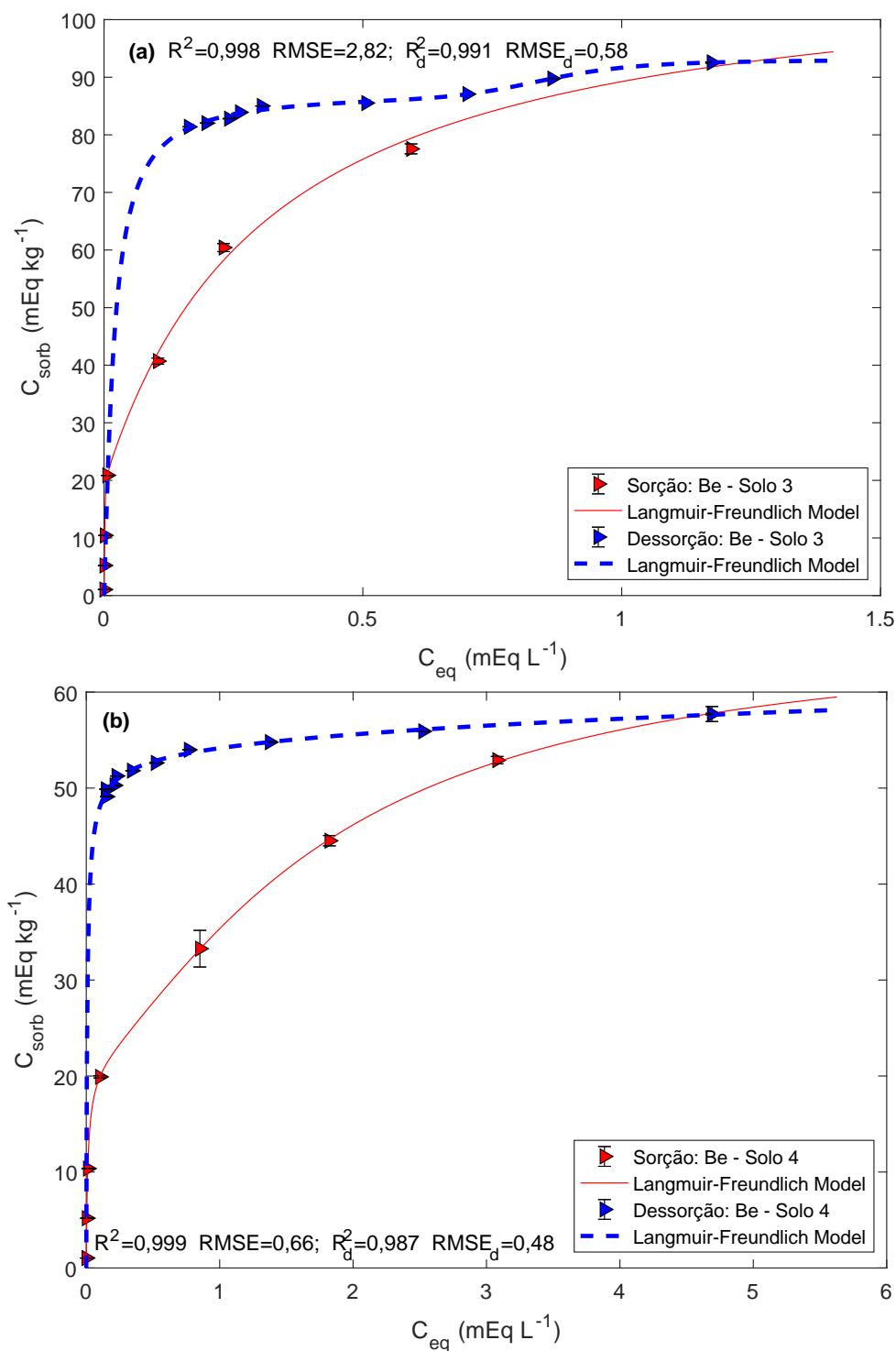


Figura 5.9: Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de Solo 3 (a) e Solo 4 (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22 °C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R^2 e $RMSE$ estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.



4 apresentou a menor capacidade máxima de sorção, devido a características como maior pH, menor quantidade de argila e CTC, além de apenas quartzo e caulinita como componentes. De modo geral, pode-se observar na sorção (Tabela 5.6) um maior número de sítios (b_2) com menor energia (K_2) e um menor número de sítios (b_1) com maior energia (K_1) de interação íons berílio-solo. Ainda, há uma certa heterogeneidade para os sítios de baixa afinidade no solo 2 (n_2 e K_2) e de alta afinidade no solo 4 (n_1 e K_1). Valores menores que 1,0 remetem à heterogeneidade dos sítios de sorção, e acima de 1,0 podem ser interpretados como efeito sinérgico entre sorvatos retidos na superfície, observado nos demais valores de n (ESSINGTON, 2015) (Tabela 5.6).

Ao analisar as isotermas de dessorção, é possível verificar que íons berílio tendem a ficar retidos no solo. Índices de histerese positivos ($IH+$) indicam retenção e negativos ($IH-$), dessorção do íon a partir da fase sólida (GALUNIN et al., 2014). Embora com a menor capacidade máxima de sorção (b), o solo 4 apresentou o maior $IH+$ e o menor FM (Tabela 5.7). Íons berílio já sorvidos mantiveram-se retidos após a dessorção. Isto pode ser justificado pela estrutura da caulinita, presente no solo 4. As cargas presentes nos grupos de borda da caulinita na porção octaédrica ($Al-OH_2^+$; $Al-OH$ e $Al-O^-$) são dependentes do pH (MELO; WYPYCH, 2009). O maior pH (6,2), associado a quartzo e caulinita como principais componentes do solo 4, pode estar promovendo forte interação íons berílio-solo 4 e uma maior capacidade de retenção frente aos íons berílio já sorvidos. Além disso, a superfície tetraédrica da caulinita, com grupos ($Si-OH_2^+$; $Si-OH$ e $Si-O^-$), também promove forte interação com íons berílio. Vale a pena destacar que os resultados numéricos são relativos à menor capacidade máxima de sorção. A menor quantidade de íons sorvidos tende a permanecer provavelmente pela interação estar ocorrendo com a fase mineral, devido à baixa quantidade de matéria orgânica.

O maior FM para o solo 2 sugere mobilização de íons berílio levemente maior em comparação com as demais amostras estudadas. Embora o solo 2 tenha apresentado o maior número de sítios ocupados, quase que na totalidade foram sítios de baixa afinidade, o que pode justificar a maior mobilização de íons berílio. De modo geral, houve baixa mobilização de íons berílio a partir dos diferentes tipos de solo estudados, de acordo com os resultados de IH e FM . Os FM levemente maiores nas amostras de solo 2, 3 e 1 podem ser devido à participação da MO na sorção do berílio, permitindo sua mobilização.

O fator de separação (R_L) calculado pela Equação 4.6 indicou que a sorção para os quatro solos é considerada termodinamicamente favorável, devido aos valores de R_{L1} e R_{L2} estarem entre 0 e 1 (Tabela 5.7). Valores muito próximos de zero podem sugerir que íons berílio se mantêm fortemente retidos na superfície do solo e portanto com baixa mobilidade.

O coeficiente de distribuição (K_d) mostra a proporção do sorvato entre a solução e a fase

Tabela 5.7: Índice de histerese (IH), fator de mobilização (FM), e fatores de separação obtidos a partir das isotermas de sorção e dessorção ajustadas para as amostras de solo

Amostra	IH	FM	R_{L1}	R_{L2}
Solo 1	0,120	0,065	$3,0 \times 10^{-4}$	0,480
Solo 2	0,110	0,092	0,170	$1,0 \times 10^{-4}$
Solo 3	0,139	0,075	$1,3 \times 10^{-4}$	0,031
Solo 4	0,184	0,036	0,001	0,151

sólida, e elevados valores sugerem a predominância do sorvato na fase sólida (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988). Quanto à estimativa da distribuição de íons berílio entre as fases sólida e líquida, o solo 3 apresentou os maiores valores de K_d (Tabela 5.8), seguido dos solos 1, 2 e 4, indicando predominância do sorvato na fase sólida, e uma menor concentração de íons em solução principalmente nos pontos da isoterma de menor $C_{inicial}$. O K_d tende a diminuir à medida que aumenta a concentração inicial de berílio devido à ocupação dos sítios de sorção. Observa-se a mesma tendência do K_d para a ES , que diminui com o aumento da $C_{inicial}$, embora tenha sido elevada (entre 55 e 99,9%) para todos os solos principalmente para as menores concentrações iniciais (0,1 a 2,0 mEq L⁻¹).

Os valores de $K_{d,des}$ estão relacionados com a concentração remanescente de íons na fase sólida após a dessorção. Os solos 1 e 3 apresentaram os maiores valores de $K_{d,des}$ (Tabela 5.8), especialmente para os últimos pontos da dessorção (10º dia), o que indica que o íon tende a ficar retido. A eficiência de dessorção (ED) foi baixa para os quatro solos, como pode ser observado nas Figuras 5.8 e 5.9. As isotermas de dessorção aparecem acima das isotermas de sorção, indicando a retenção do íon na fase sólida.

Tabela 5.8: Constantes de distribuição da sorção (K_d) e da dessorção ($K_{d,des}$), eficiência de sorção (ES) e de dessorção (ED) de íons berílio nas amostras de solo. K_d e ES - intervalo de variação da menor e maior concentração na sorção. $K_{d,des}$ e ED - intervalo de variação do primeiro e último ponto da dessorção.

Amostra	K_d	ES (%)	$K_{d,des}$	ED (%)
Solo 1	7581 - 33,0	99,9 - 76,8	33,0 - 475	3,03 - 0,21
Solo 2	5329 - 27,5	99,8 - 79,7	26,5 - 297	3,77 - 0,34
Solo 3	8554 - 78,8	99,9 - 88,8	78,8 - 387	1,27 - 0,26
Solo 4	1869 - 12,3	99,5 - 55,3	12,3 - 343	8,13 - 0,29

A Figura 5.10 apresenta a variação de pH na sorção (pré e pós-sorção) de íons berílio nas amostras de solo. O aumento do pH observado após a sorção, pode ser em decorrência da sorção dos íons sulfato, devido à utilização de sulfato de berílio para o preparo das soluções, com conseqüente liberação de íons hidroxila para o meio.

A Figura 5.11 apresenta a variação de pH no decorrer do processo de dessorção. É possível observar que conforme ocorria a adição de nitrato de cálcio para que fosse promovida a dessorção, o pH da solução aumentava. Sugere-se que esse aumento tenha ocorrido em

função da sorção de íons hidrogênio presentes na solução devido à dessorção de íons berílio, na proporção de aproximadamente 10%.

Figura 5.10: Variação de pH pré e pós-sorção nas amostras de solo 1 a 4

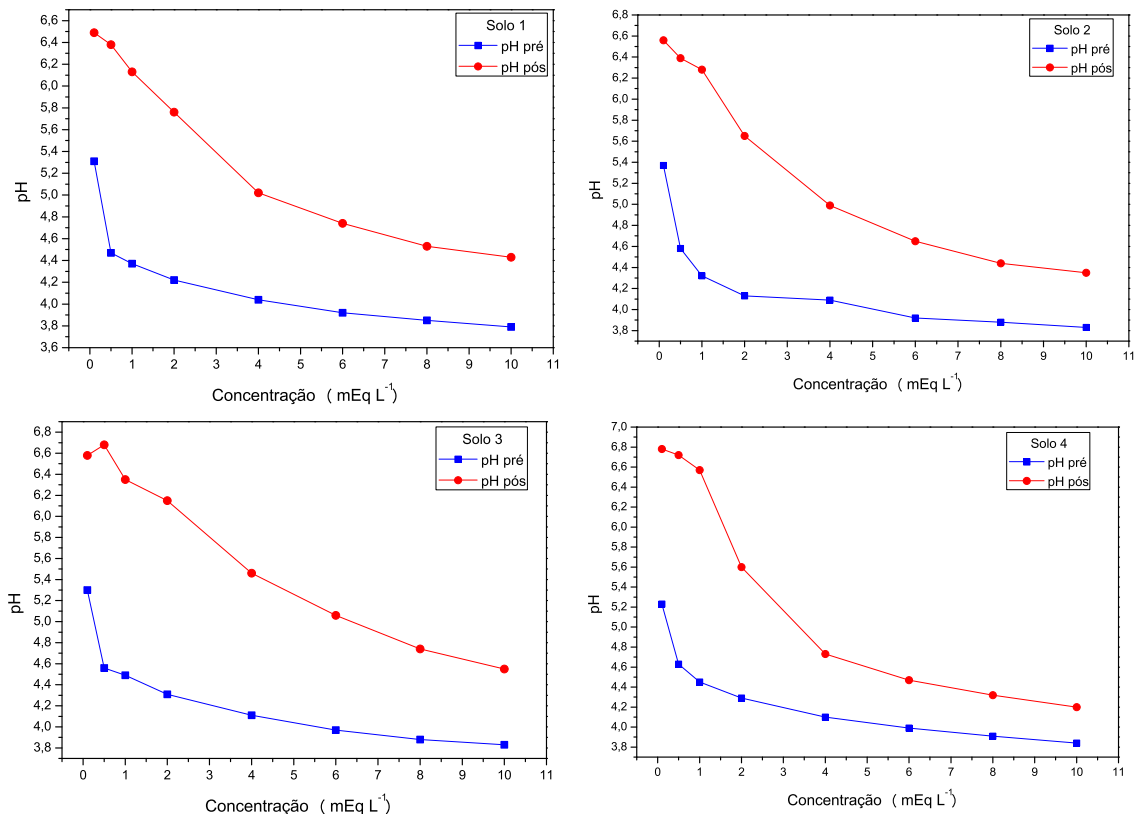
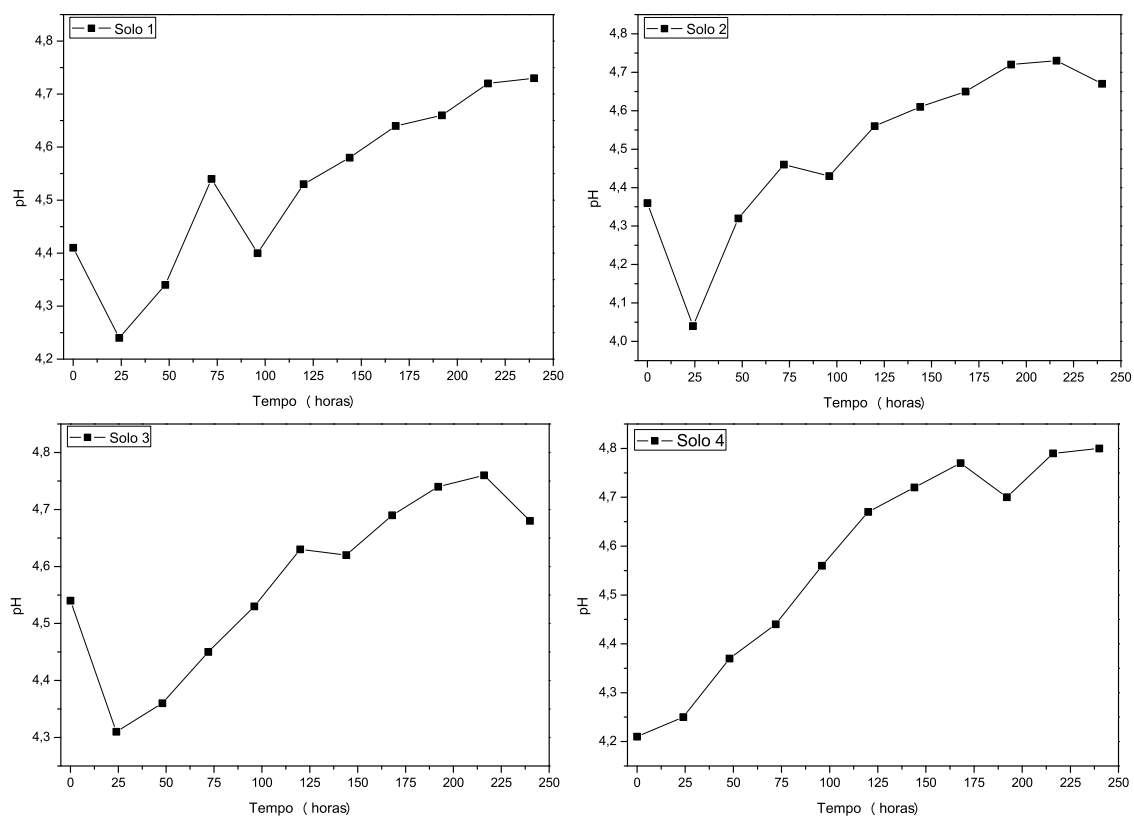


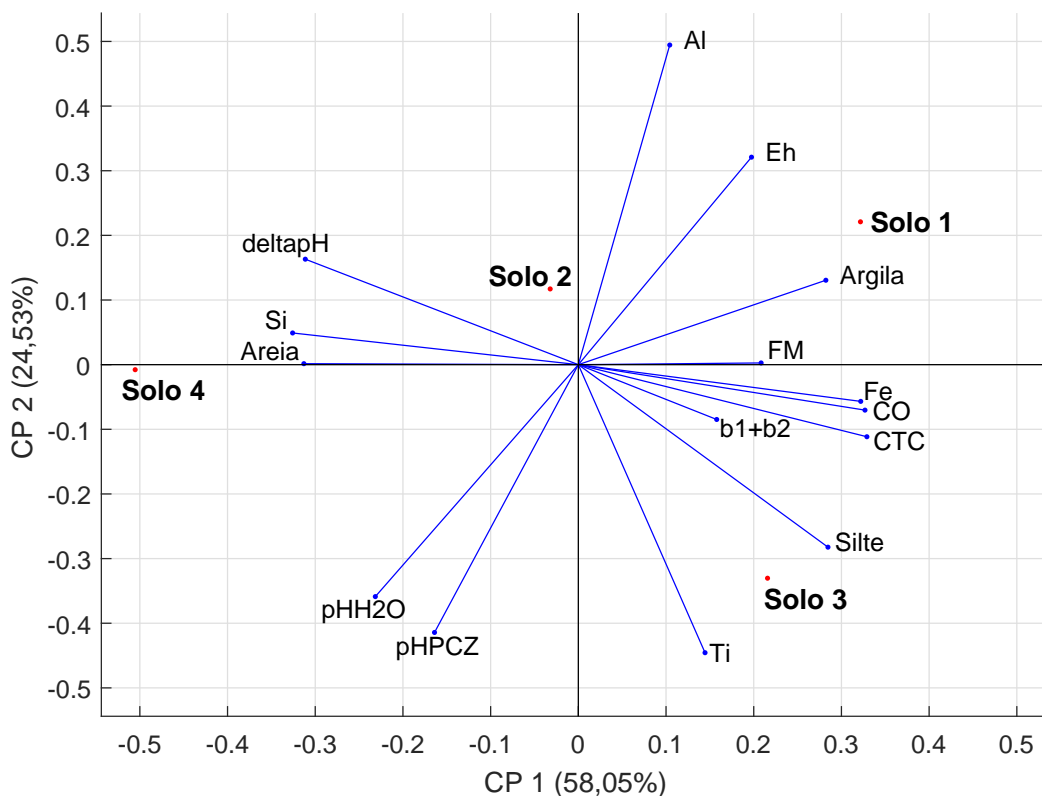
Figura 5.11: Variação de pH para cada ponto da dessorção de íons berílio nas amostras de solo 1 a 4



5.1.4 Análise de componentes principais

As duas primeiras componentes principais (CP 1 e CP 2) obtidas da análise de componentes principais (ACP), explicaram 82,58% da variância do conjunto de dados (Figura 5.12).

Figura 5.12: Projeção espacial da dispersão das amostras de solo e das variáveis nas componentes principais (CP 1 e CP 2)



A distribuição dos solos nos diferentes quadrantes confirma a dissimilaridade das amostras evidenciada pelas análises de caracterização física e química (Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4). O solo 1 é descrito preferencialmente pela presença de grande quantidade de argila na sua composição (70,40%). A fração argila apresenta predomínio de minerais de ferro e alumínio. Altos valores de capacidade de troca catiônica total (CTC; $15,50 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e carbono orgânico (CO; $17,53 \text{ g kg}^{-1}$) também estão associados à descrição deste solo.

O solo 2 é descrito principalmente pelas variáveis areia, porcentagem de silício e ΔpH (delpH na Figura 5.12) indicando a importância da presença de cargas superficiais negativas dependentes de pH para o comportamento do solo. Tais variáveis também descrevem o solo 4. O solo 3, assemelha-se principalmente ao solo 1, o que pode ser observado na Figura 5.12, estando ambos localizados ao lado direito da origem. Assim como no solo 1, as variáveis CTC, porcentagem de ferro e CO são de extrema importância para a compreensão do comportamento do solo 3.

A maior capacidade de sorção é representada pela soma dos números de sítios sortivos disponíveis (b_1+b_2). Na Figura 5.12 observa-se que b_1+b_2 está localizada no lado direito da origem (0,0). Neste lado, estão também dispersas as amostras de solo 1 e 3, indicando maior capacidade de sorção de berílio.

Com base nos resultados da ACP, confirma-se a importância do conhecimento da composição mineralógica, do teor de matéria orgânica, da textura do solo e da CTC para prever a retenção ou liberação de espécies químicas do solo para outros compartimentos ambientais. No caso de íons berílio, solos com altos teores de argila e silte, ricos em óxidos de ferro, matéria orgânica, como os solos 1 e 3, tendem à sorção intensa, enquanto solos que apresentam cargas superficiais altamente dependentes de pH, como os solos 2 e 4 terão menor capacidade de sorver íons berílio. Há que se destacar a elevada densidade de carga de íons berílio, e de acordo com a teoria de Pearson, um ácido duro, com tendência a formar interações específicas com centros básicos duros como íons óxido e hidróxido.

5.2 Processos de sorção e dessorção nas amostras de argilominerais

5.2.1 Caracterização física e química das amostras de argilominerais

As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados para as amostras de argilominerais.

Tabela 5.9: pH em H₂O Ultrapura, KCl e CaCl₂, ΔpH, pH_{pcz} e Eh das amostras de argilominerais

Amostra	pH			ΔpH	pH _{pcz}	Eh (V)
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂			
Bentonita	7,33 ± 0,11	6,94 ± 0,05	5,65 ± 0,06	- 0,39 ± 0,06	6,67	0,24 ± 0,01
Caulinita	4,77 ± 0,01	4,53 ± 0,01	4,86 ± 0,01	- 0,24 ± 0,02	2,57	0,34 ± 0,00

KCl (1,0 mol L⁻¹); CaCl₂ (0,1 mol L⁻¹); ΔpH = pH_{KCl} - pH_{H₂O}; pH_{pcz} - pH no ponto de carga zero; Eh - potencial redox

A bentonita apresenta um maior ΔpH em relação à caulinita em decorrência de suas cargas elétricas, formadas por substituição isomórfica, quando cátions como Al³⁺ e Si⁴⁺ são substituídos por outros de raio iônico semelhantes, mas de carga diferente. Substituições assim tendem a ocorrer em argilas do tipo 2:1, como a bentonita. A caulinita pode apresentar cargas elétricas negativas de superfície como a bentonita, mas de pouca expressão (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). A presença de cargas elétricas negativas na superfície dos argilominerais também é indicada pelo valor de pH_{pcz} inferior ao pH, com conseqüente

sorção preferencial de espécies catiônicas. De acordo com o diagrama de Pourbaix ($E_h \times \text{pH}$, Figura B.1; Apêndice B), a espécie de berílio mais provavelmente envolvida na sorção sobre bentonita ($E_h \approx 0,2 \text{ V}$ e $\text{pH} \approx 7,00$) é BeOH^+ e sobre caulinita ($E_h \approx 0,3 \text{ V}$ e $\text{pH} \approx 4,7$) é Be^{2+} .

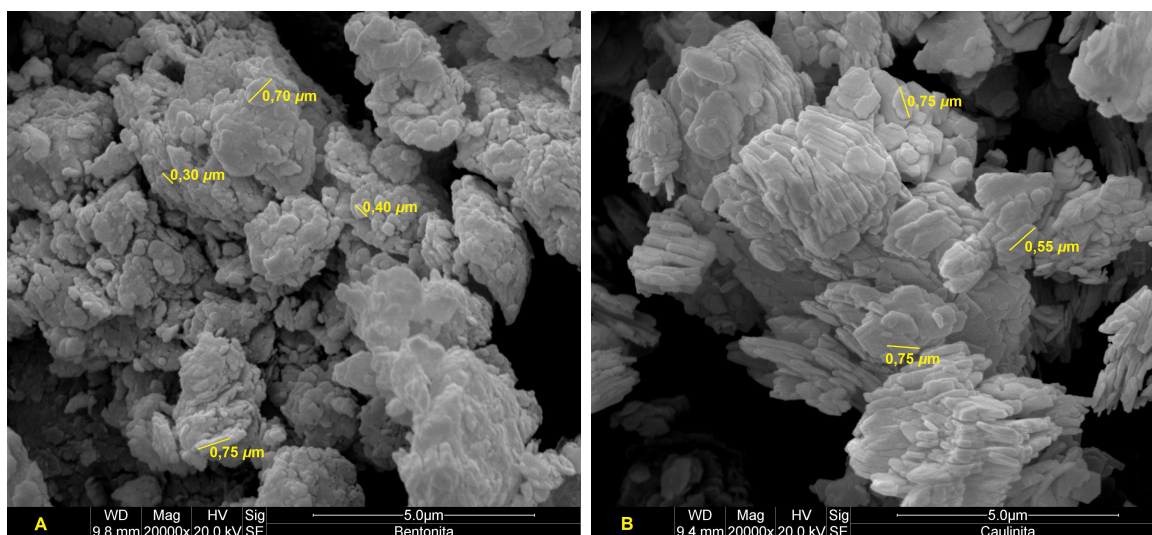
Tabela 5.10: Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das amostras de argilominerais

Amostra	CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)				Total
	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}]$	$[\text{K}^+]$	
Bentonita	$21,4 \pm 0,06$	$6,12 \pm 0,36$	$1,54 \pm 0,01$	$1,54 \pm 0,01$	$30,6 \pm 0,29$
Caulinita	$1,09 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,25$	$1,64 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$4,05 \pm 0,24$

A bentonita apresentou uma CTC ($30,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) bem maior, quando comparada à caulinita ($4,05 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). A CTC está diretamente relacionada aos sítios disponíveis e portanto a uma maior capacidade máxima de sorção para a bentonita.

De acordo com as imagens de MEV, os argilominerais apresentaram partículas menores que $1,0 \mu\text{m}$ (Figura 5.13), como era esperado, uma vez que a fração mineralógica da argila tende a apresentar partículas menores que $2 \mu\text{m}$ (RIBEIRO; OLIVEIRA; FILHO, 2012). Partículas mais regulares, achatadas e de tamanhos similares foram observadas para a caulinita, enquanto a bentonita apresentou partículas mais aglomeradas e irregulares com tamanho variando entre $0,30$ e $0,75 \mu\text{m}$.

Figura 5.13: Imagem de MEV das amostras de bentonita (A) e caulinita (B) ampliadas 20000x



Os mesmos elementos majoritários (silício, alumínio, ferro, potássio e cálcio) foram encontrados nos dois argilominerais a partir da análise de EDXRF (Tabela 5.11), variando somente em sua intensidade. Para a bentonita, o elemento mais abundante é o silício, se-

guido de ferro e alumínio, com porcentagens próximas. A caulinita, assim como a bentonita, apresenta como elemento majoritário o silício, seguido de alumínio, potássio, ferro e cálcio.

Tabela 5.11: Análise de elementos majoritários das amostras de solo por EDXRF (%±desvio padrão)

Elem.	Bentonita	Caulinita
	%±dp	%±dp
Si	34,63±0,19	56,05±0,38
Al	22,63±0,42	39,39±0,47
Fe	25,16±0,35	1,55±0,01
K	9,21±0,13	1,97±0,08
Ca	5,43±0,16	0,35±0,01
Outros	2,94±0,02	0,69±0,06

A partir das análises de difração de Raios X, foi possível identificar as estruturas cristalinas presentes nas amostras (Figura 5.14). Dentre os minerais encontrados têm-se: Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Montmorilonita cálcica e sódica ($\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), Hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Quartzo (SiO_2), Haloisita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

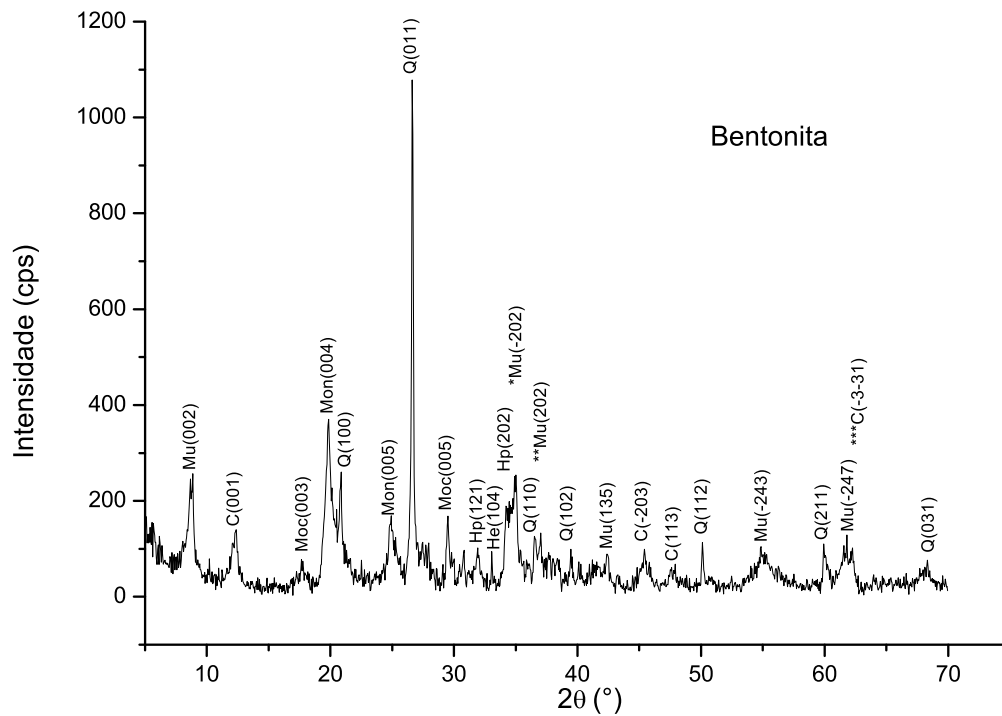
Dentre os minerais identificados na bentonita: muscovita, caulinita, montmorilonita cálcica e sódica, hidroxiapatita, hematita e quartzo, o quartzo é o de picos mais intensos, seguido da muscovita e montmorilonita sódica. Os minerais encontrados por difração de raios X estão relacionados com os elementos majoritários obtidos por EDXRF (Tabela 5.11); o quartzo tem silício em sua composição, a muscovita tem potássio, alumínio e silício, a montmorilonita tem alumínio e silício, a hidroxiapatita tem cálcio, e a hematita tem ferro.

O argilomineral caulinita apresentou em sua composição mineralógica as estruturas cristalinas haloisita e caulinita. Como os picos de caulinita são de elevada intensidade, enquanto os de haloisita são poucos e de baixa intensidade, a amostra é composta em maior proporção pelo mineral caulinita. Os minerais encontrados são condizentes com a análise por EDXRF, que apresentou silício e alumínio como elementos majoritários, e também os principais componentes dos minerais caulinita e haloisita.

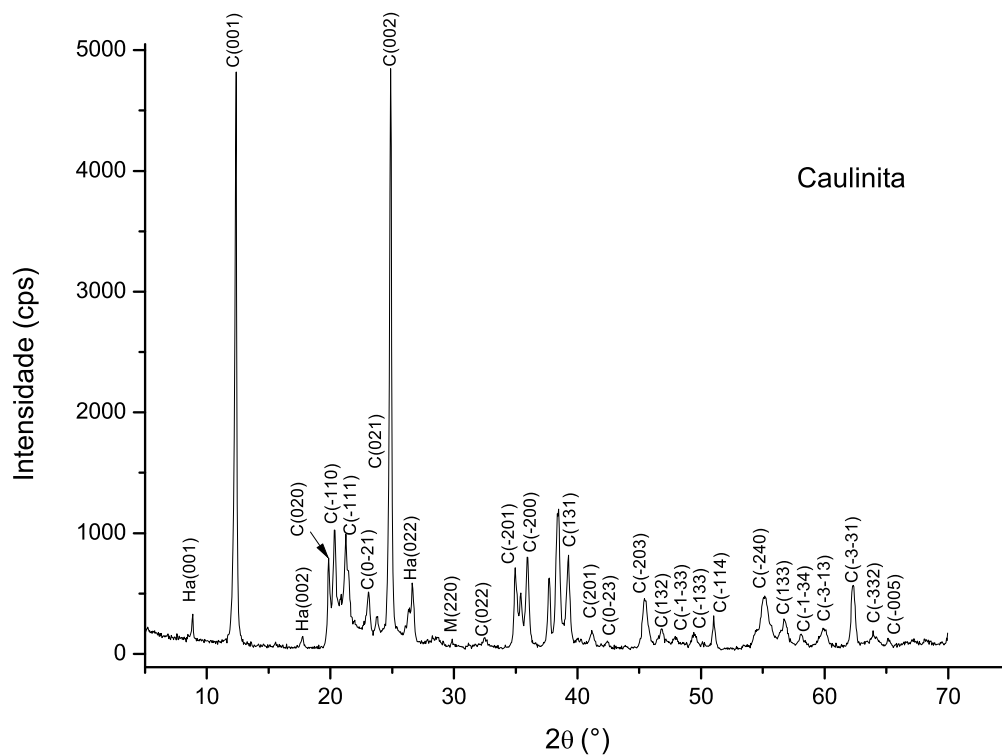
5.2.2 Planejamento fatorial central composto 2^5 nos argilominerais

A concentração inicial foi a única variável que influenciou na sorção de berílio para a bentonita, conforme a concentração inicial de berílio na solução aumentou, maior foi a concentração sorvida, como mostrado na Figura 5.15a. No entanto, o pH, propriedade que

Figura 5.14: Difratoograma de Raios X das amostras de bentonita e caulinita



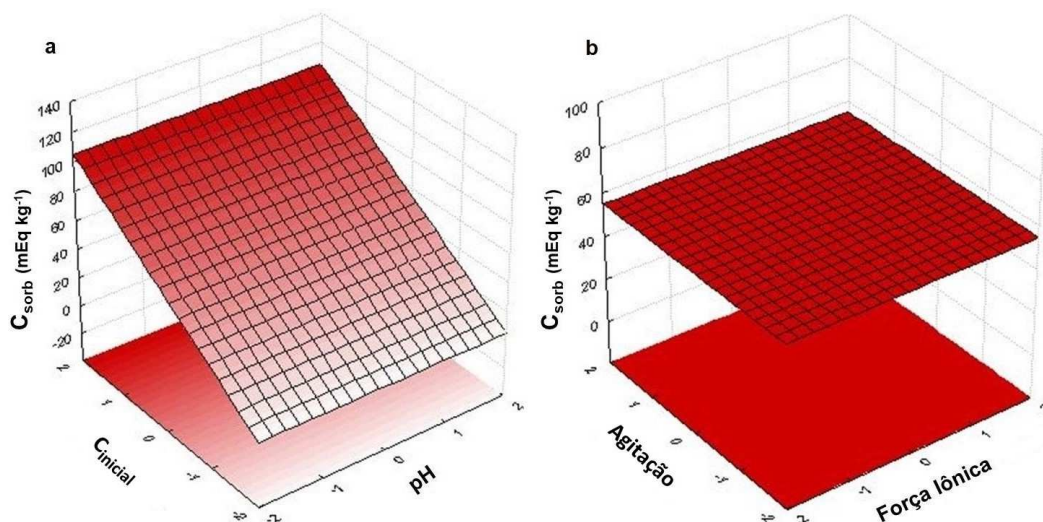
Mu - Muscovita; C - Caulinita; Moc - Montmorilonita 15A (com Ca); Mon - Montmorilonita 18A (com Na); Hp - Hidroxiapatita; He - Hematita; Q - Quartzo ; *Mu(-202) - 35,03 ; **Mu(202) - 36,77; ***Ca(-3-31) - 68,35



Ha - Halosita; C - Caulinita; M - Magnetita

apresenta influência em processos sortivos, não influenciou na sorção de berílio em bentonita. A C_{sorb} foi a mesma para toda a faixa de pH estudada.

Figura 5.15: Superfícies de resposta para a bentonita: influência de pH \times concentração inicial (a) e força iônica \times velocidade de agitação (b) no processo de sorção



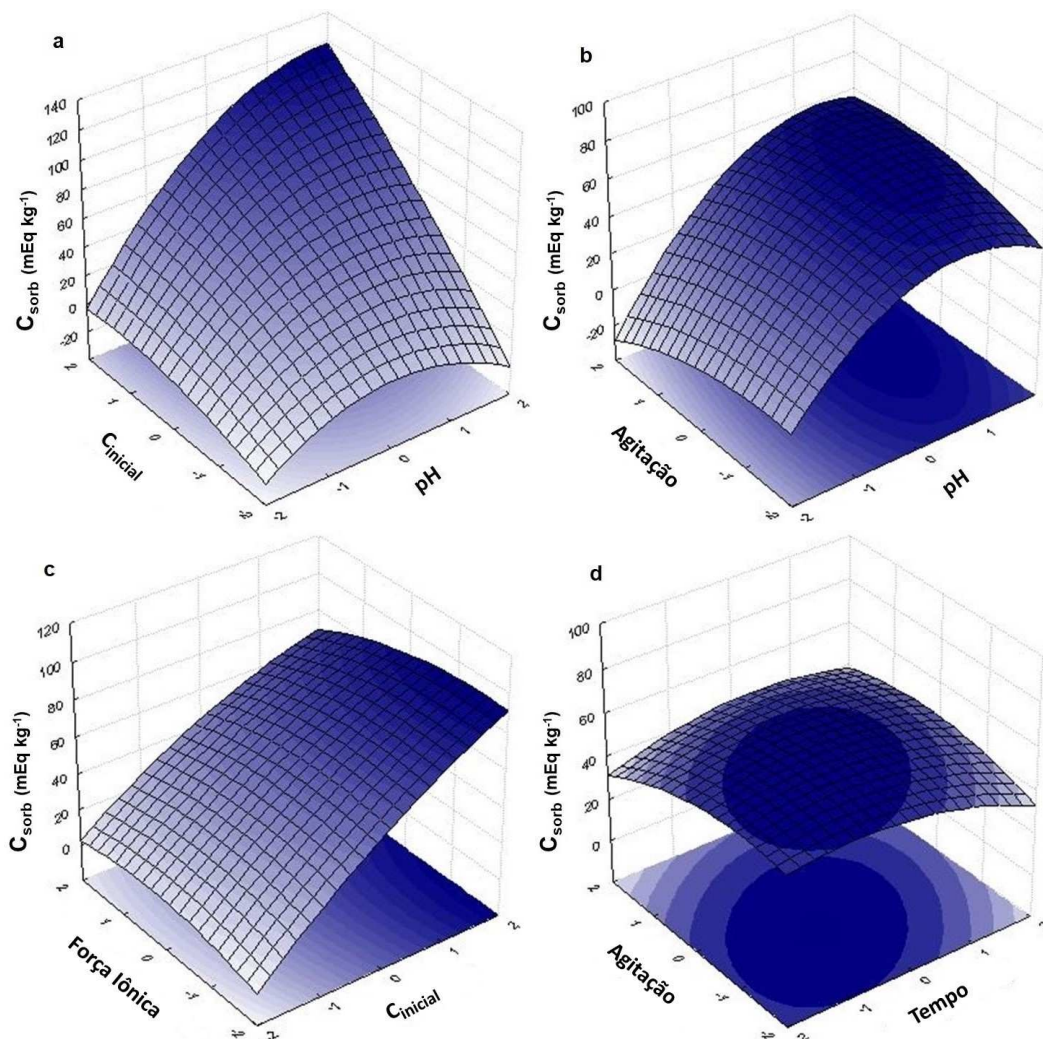
Todas as superfícies em que a concentração inicial é uma das variáveis, apresentaram o mesmo comportamento (Figuras 5.15a, H.1a, H.1b e H.1c; Apêndice H). A C_{sorb} se mantém constante conforme se alteram os níveis das variáveis (pH, F.I., tempo e agitação) mas aumenta conforme aumenta a $C_{inicial}$. O pH, a força iônica, o tempo de agitação e a velocidade de agitação não apresentaram interferência na sorção. Todas as combinações dessas variáveis apresentam exatamente o mesmo comportamento (Figuras 5.15b, H.1d, H.1e, H.1f, H.1g e H.1h; Apêndice H). A concentração sorvida foi a mesma em todos os níveis das variáveis.

A caulinita apresentou influência da concentração inicial e do pH no processo de sorção de íons berílio. Ao relacionar as duas variáveis (Figura 5.16a), observa-se um efeito sinérgico; a concentração sorvida aumenta com o aumento simultâneo de $C_{inicial}$ e pH. O pH quando relacionado com as outras três variáveis (agitação, tempo e força iônica) apresentou comportamento semelhante (Figuras 5.16b, I.1a e I.1b; Apêndice I). A maior C_{sorb} foi em pH no nível 1 (9,00) e nos níveis intermediários (-1 a 1) para as demais variáveis; Agitação entre 15 e 45 rpm, tempo entre 6 e 12 horas e força iônica entre 0,25 e 0,75 mol L⁻¹.

As superfícies de interação $C_{inicial} \times$ força iônica (Figura 5.16c), $C_{inicial} \times$ agitação e $C_{inicial} \times$ tempo (Figuras I.1c e I.1d; Apêndice I) apresentaram comportamento similar, com maior influência da $C_{inicial}$. A maior concentração sorvida foi para o maior nível de $C_{inicial}$ (10 mEq L⁻¹) e para os menores níveis das demais variáveis.

As variáveis força iônica, velocidade de agitação e tempo de agitação não apresentaram influência significativa na sorção de berílio sobre a caulinita. As superfícies que relacionam as três variáveis apresentam comportamento semelhante, como mostrado nas Figuras 5.16d,

Figura 5.16: Superfície de resposta para a caulinita: influência do pH × concentração (a) e pH × força iônica (b) no processo de sorção



I.1e e I.1f (Apêndice I). Embora não tenha havido grande variação da C_{sorb} , a maior variação foi para os menores níveis das variáveis.

Tabela 5.12: Pontos ótimos para os argilominerais e sua respectiva capacidade máxima de sorção (mEq kg^{-1})

	Pontos ótimos					
	Tempo	pH	Força iônica	$C_{inicial}$	Agitação	C_{sorb}
Bentonita	15	11,0	1,00	10,5	60	105
Caulinita	15	11,0	1,00	10,5	60	112

Tempo - horas; Força iônica - mol L^{-1} ; $C_{inicial}$ - mEq L^{-1} ; Agitação - rpm; C_{sorb} - mEq kg^{-1}

Para os dois argilominerais, os pontos ótimos foram os mesmos, relativos aos maiores níveis, indicando que a concentração máxima que pode ser sorvida ocorrerá quando as variáveis estiverem no seu máximo. Para a bentonita a concentração máxima estimada foi 105 mEq kg^{-1} , enquanto para a caulinita a concentração estimada foi 112 mEq kg^{-1} . A maior

capacidade de sorção da caulinita nas condições ótimas pode estar associada à dependência de pH para a expressão de cargas negativas na superfície, ao contrário da bentonita que possui um predomínio de cargas superficiais negativas permanentes em função das substituições isomórficas.

5.2.3 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras de argilominerais

O comportamento sortivo e dessortivo de íons berílio nas amostras de argilominerais foi analisado por isotermas de sorção e dessorção, ajustados pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich. As isotermas são apresentadas na Figura 5.17, e podem ser classificadas como isotermas do tipo L, que indicam uma alta afinidade do sorvato com a superfície do argilomineral em decorrência da complexação de esfera interna (ESSINGTON, 2015). Ao analisar a Tabela 5.13 observa-se um bom ajuste dos dados, com elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,994$) e baixo RMSE.

As amostras apresentam dois tipos de sítios sortivos (b_1 e b_2) com diferentes afinidades (K_1 e K_2). É possível observar uma alta capacidade de sorção principalmente para a bentonita, sendo aproximadamente 10 vezes maior que a caulinita, considerando o experimento em condições naturais. Ao analisar a Tabela 5.13, observa-se que a bentonita apresenta maior número de sítios sortivos (b_2) com menores afinidades (K_2). No entanto, o menor número de sítios sortivos disponíveis (b_1) apresenta maior afinidade, indicando que nestes sítios a retenção é mais favorável. A caulinita apresentou o parâmetro b_2 com o maior número de sítios sortivos, com maior afinidade (K_2). Para os dois argilominerais é observado efeito sinérgico entre sorvatos retidos na superfície, observando os valores de n acima de 1,0 (Tabela 5.13).

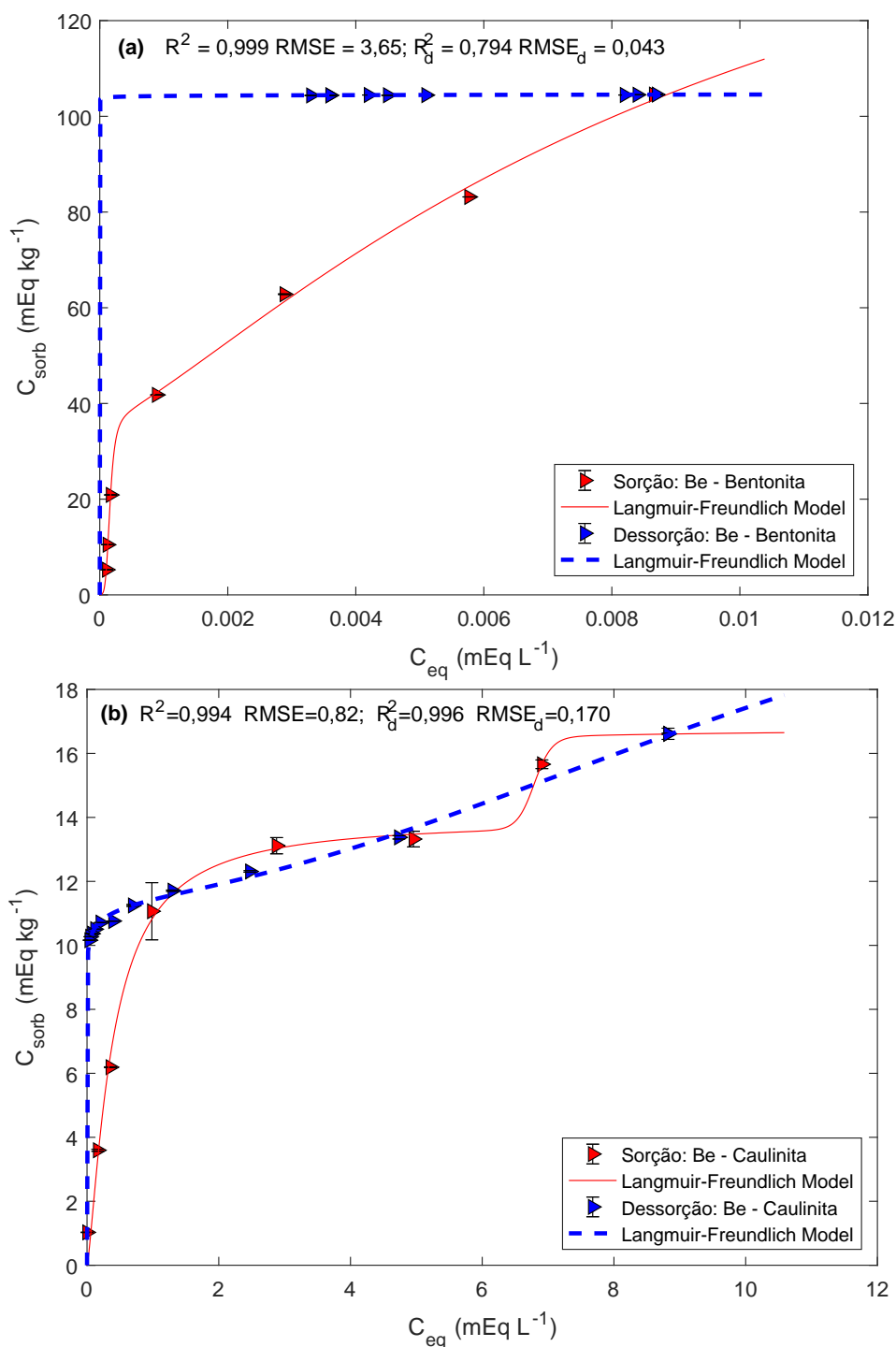
Tabela 5.13: Parâmetros de sorção obtidos pelo ajuste com modelo duplo de Langmuir-Freundlich; d representa dessorção.

Amostra	b_1	b_2	b	K_1	K_2	n_1	n_2	R^2	$RMSE$
Bentonita	35,7	147	183	6278	102	4,161	1,275	0,999	3,65
Caulinita	2,89	13,92	16,82	0,15	2,58	51,68	1,34	0,994	0,82
Amostra	b_{1d}	b_{2d}	b_d	K_{1d}	K_{2d}	n_{1d}	n_{2d}	R_d^2	$RMSE_d$
Bentonita	175	34,0	209	202	7,27	0,003	$1,6 \times 10^{-5}$	0,794	0,043
Caulinita	37,0	12,7	49,7	$8,6 \times 10^{-8}$	0,08	0,05	2,15	0,996	0,170

b (mEq kg⁻¹); K (L mEq⁻¹); R^2 (coeficiente de determinação); $RMSE$ (raiz quadrada do erro médio)

Analisando as isotermas de dessorção, observa-se que, para a bentonita, não houve dessorção. Para a caulinita, ocorre uma pequena dessorção, voltando a ser sorvido no decorrer do experimento. O índice de histerese, calculado pela Equação 4.3, apresenta valores positivos para os dois argilominerais, tendo a bentonita apresentado o maior valor, indicando

Figura 5.17: Isotermas de sorção e dessorção de íons berílio nas amostras de bentonita (a) e caulinita (b). A sorção foi realizada em batelada, com agitação por 24 h a 22°C, com $C_{inicial}$ variando de 0,1 a 10,0 mEq L⁻¹ em razão sólido:líquido 1:10. A dessorção fracionada partiu da maior concentração da isoterma de sorção, tomando alíquotas da metade do volume para análise e preenchendo com uma solução de eletrólito Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ na mesma razão volumétrica a cada 24 h. R^2 e $RMSE$ estão associados à sorção e dessorção, com intervalos de confiança a 95% mostrados para 10 pontos em duplicata.



uma maior retenção dos íons berílio neste argilomineral. O fator de mobilização, dado pela Equação 4.4, corrobora os dados do índice de histerese e o comportamento observado na isoterma de dessorção (Figura 5.17). A bentonita apresenta um pequeno fator de mobilização, sugerindo uma maior interação do berílio com o sorvente. A caulinita, por sua vez apresenta um pequeno índice de histerese positivo, e um fator de mobilidade maior, o que está de acordo com o observado na isoterma de dessorção (Figura 5.17).

Tabela 5.14: Índice de histerese (IH), fator de mobilização (FM) e fatores de separação obtidos pelo ajuste com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para os argilominerais

Amostra	IH	FM	R_{L1}	R_{L2}
Bentonita	0,315	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$9,78 \times 10^{-4}$
Caulinita	0,019	0,186	0,40	0,04

O fator de separação, calculado pela Equação (4.6), apresenta valores entre 0 e 1, indicando que para os dois argilominerais a sorção é considerada favorável (FOO; HAMEED, 2010). Valores próximos a zero podem sugerir que os íons berílio se mantêm fortemente retidos na superfície do argilomineral, como para a bentonita, apresentando assim uma baixa mobilidade.

Tabela 5.15: Coeficientes de distribuição de sorção (K_d) e de dessorção ($K_{d,des}$) e eficiência de sorção (ES) e de dessorção (ED) de íons berílio nas amostras de argilominerais. K_d e ES - intervalo de variação da menor e maior concentração na sorção. $K_{d,des}$ e ED - intervalo de variação do primeiro e último ponto da dessorção

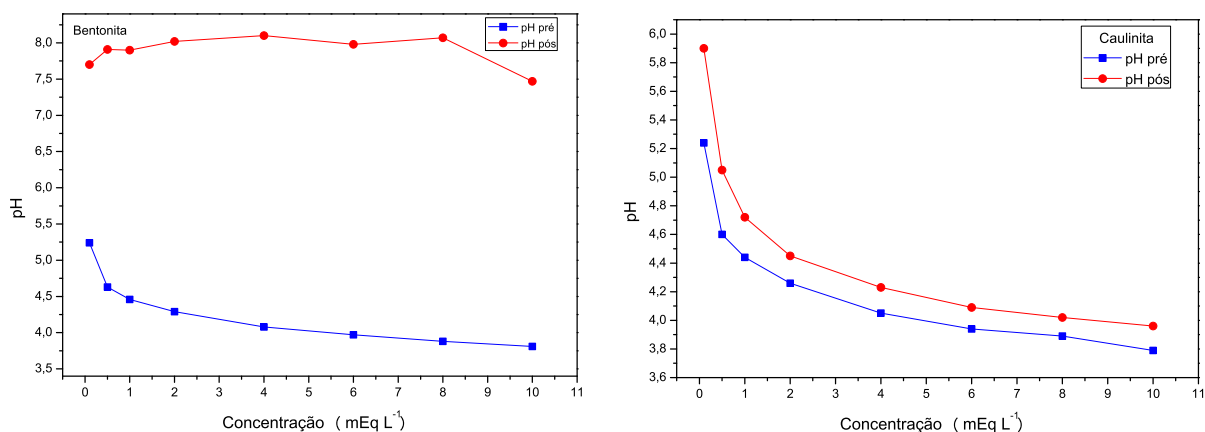
Amostra	K_d	ES (%)	$K_{d,des}$	ED (%)
Bentonita	122830 - 12080	99,99 - 99,91	31626 - 12017	0,008 - 0,003
Caulinita	634,84 - 1,883	98,46 - 15,88	295,37 - 1,883	53,103 - 0,339

A bentonita apresentou os maiores coeficientes de distribuição (K_d), conforme observado na Tabela 5.15, indicando uma menor concentração de íons em solução principalmente nos primeiros pontos da curva, apresentando assim, uma maior eficiência de sorção. A caulinita apresentou valores menores de K_d e conseqüentemente uma menor eficiência de sorção. O coeficiente de distribuição para a dessorção ($K_{d,des}$) foi maior para a bentonita, indicando que o íon tende a ficar retido na fase sólida. A eficiência de dessorção foi maior para a caulinita do que para a bentonita, o que pode ser observado nas isotermas de dessorção (Figura 5.17), em que para a bentonita não houve dessorção, e para a caulinita houve uma pequena dessorção na região central da isoterma.

A Figura 5.18 apresenta o comportamento do pH pré e pós sorção para a bentonita e para a caulinita. Para os dois argilominerais, o pH aumentou após a sorção, sugerindo uma

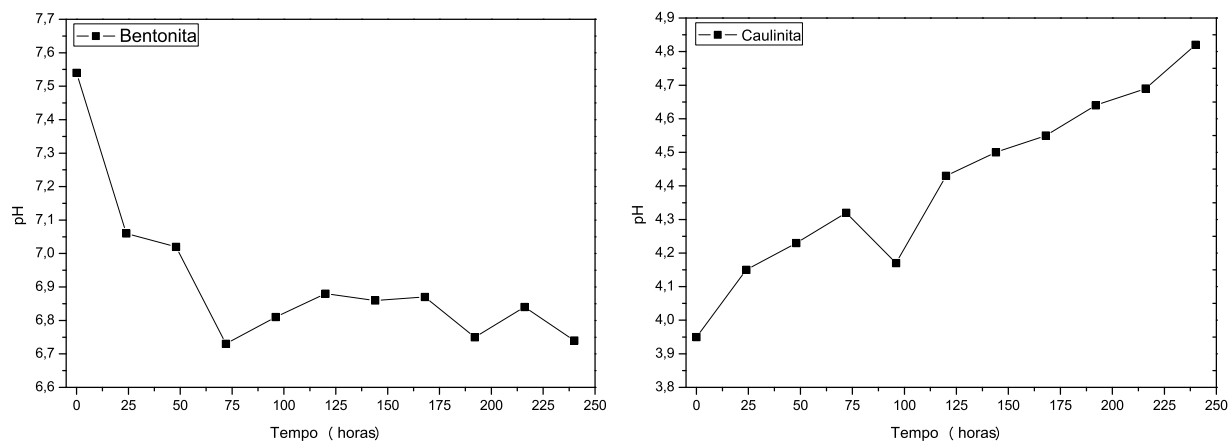
sorção de íons sulfato presente na solução e uma liberação de íons hidroxila.

Figura 5.18: Variação de pH pré e pós-sorção nos argilominerais



A Figura 5.19 apresenta a variação de pH no decorrer da dessorção para os dois argilominerais. É possível observar que, para a bentonita, houve uma diminuição do pH no processo de dessorção, que pode ser em decorrência da sorção de íons cálcio, adicionados para promover a dessorção, com conseqüente liberação de íons hidrônio. Para a caulinita, é observado um aumento no pH durante a dessorção. Supõe-se que este aumento decorra da sorção de íons hidrogênio presentes na solução e liberação de outros cátions, que estavam sorvidos no argilomíneral.

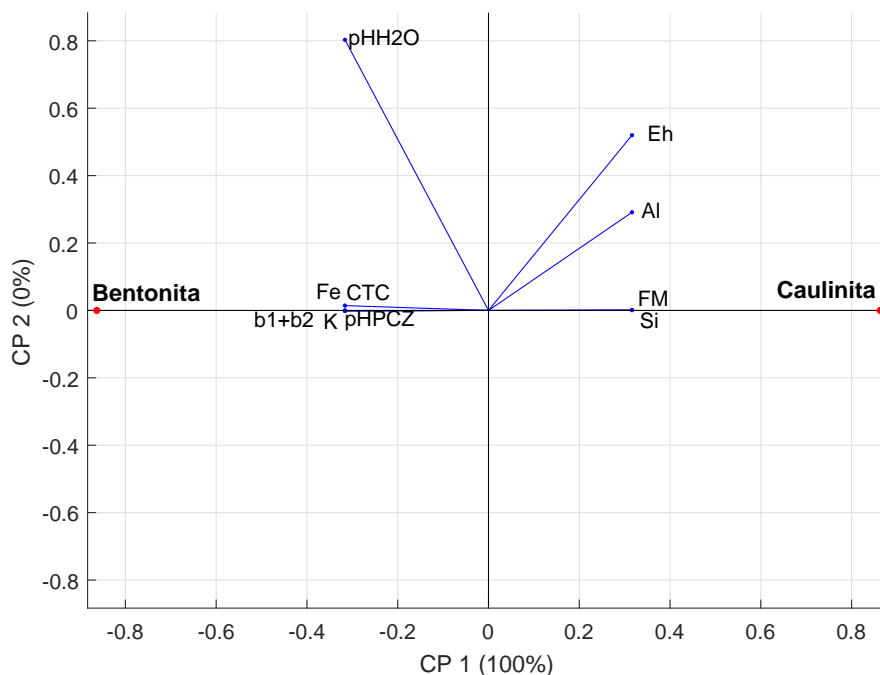
Figura 5.19: Variação de pH durante a dessorção de íons berílio nos argilominerais



5.2.4 Análise de componentes principais

A componente principal 1 (CP 1) explica praticamente 100% da variância total (Figura 5.20). A distribuição dos argilominerais ocorre sobre o eixo da CP 1, estando a bentonita no lado negativo e a caulinita na parte positiva do eixo.

Figura 5.20: Projeção espacial da dispersão das amostras de argilominerais e das variáveis nas componentes principais (CP 1 e CP 2)



A bentonita é descrita preferencialmente pela elevada capacidade troca catiônica total (*CTC*), alto valor de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) e maiores porcentagens de Fe e K.

A caulinita é descrita preferencialmente pela concentração de silício e pelo fator de mobilização, indicando a importância das cargas superficiais negativas dependentes de pH, para explicar o comportamento deste argilomineral.

A maior capacidade de sorção (b_1+b_2) está localizada ao lado esquerdo da origem, mesmo lado em que está localizada a bentonita, indicando a maior capacidade de sorção de íons berílio para este argilomineral.

6 Conclusão

O estudo mecanístico dado pelo planejamento fatorial destacou a $C_{inicial}$ e o pH como variáveis independentes importantes nos processos de sorção nas amostras de solo. As condições extremas encontradas nos pontos ótimos das superfícies de resposta estiveram relacionadas a uma elevada capacidade de sorção para íons berílio nas amostras de solo. No caso dos argilominerais bentonita e caulinita, a capacidade máxima de sorção também foi elevada e similar. Embora a bentonita, com cargas superficiais negativas permanentes devido a substituições isomórficas, tenha apresentado efeito apenas da $C_{inicial}$, a caulinita, com dependência de pH para a expressão de cargas negativas na superfície, também sofreu efeito do pH na sorção.

A alta eficiência de sorção de íons berílio, associada à baixa capacidade de dessorção, sugere que a retenção dos íons ocorre preferencialmente por interações covalentes em decorrência de sua alta densidade de carga, com o envolvimento de matéria orgânica e óxidos de ferro no solo. A alta afinidade pelas terminações $-O^-$ na superfície dos óxidos e da matéria orgânica limita a mobilidade dos íons berílio, considerada na dessorção. A análise de componentes principais confirma a importância da composição mineralógica, MO, textura e CTC na mobilidade de berílio. Solos com cargas superficiais altamente dependentes de pH terão menor capacidade na sorção.

Embora o baixo fator de mobilização de íons berílio sugira uma contaminação pontual no caso de um passivo, e conseqüente baixo risco ambiental, atenção deve ser dada à mobilidade, considerando os efeitos deletérios do berílio sobre a biota local.

A bentonita se apresenta como excelente material para a construção de barreiras geológicas na remoção dos íons berílio devido à mobilidade praticamente nula, no caso de um evento de contaminação ambiental. No entanto, métodos efetivos deverão ser considerados para a recuperação do material. A caulinita, com fator de mobilização de 18,6%, é um material viável na aplicação em dispositivos de pré-concentração para a quantificação de íons berílio em compartimentos ambientais.

Referências

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. de; ROCHA, W. S. D. da. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: _____. *Química e Mineralogia do Solo: Parte ii - aplicações*. Primeira edição. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 69–130. ISBN 978-85-86504-05-1.

ALLOWAY, B. J. *Heavy Metals in Soil: Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability*. Third edition. New York: Springer, 2010. 613 p. ISBN 978-94-007-4469-1.

ALMEIDA, R. F. de; QUEIROZ, I. D. S. de; MARTINS, F. P.; MACHADO, H. A.; MIKHAEL, J. E. R.; BORGES, E. N.; WENDLING, B. Cation availability and electrochemical conditions in oxisols modified by land use and management systems in the region of triângulo mineiro, Brazil. *African Journal of Agricultural Research, Academic Journals*, v. 9, n. 14, p. 1124–1129, 2014.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science, European Journal of Soil Science*, v. 1, n. 39, p. 15–22, 1988.

ANJOS, V. E. dos; ROHWEDDER, J. R.; CADORE, S.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science*, Elsevier, v. 99, p. 289–296, 2014.

ATSDR, U. Priority list of hazardous substances. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, U.S. Department of Health & Human Services, 2017.

BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental Chemistry*. Fourth edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2008. 650 p. ISBN 978-14-292-0146-9.

BIBI, I.; ICENHOWER, J.; NIAZI, N. K.; NAZ, T.; SHAHID, M.; BASHIR, S. Clay minerals: Structure, chemistry, and significance in contaminated environments and geological CO₂ sequestration. In: _____. *Environmental Materials and Waste: Resource recovery and pollution prevention*. First edition. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 543–567. ISBN 978-0-12-803837-6.

BRATKIC, A.; KLUN, K.; GAO, Y. Mercury speciation in various aquatic systems using passive sampling technique of diffusive gradients in thin-film. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 663, p. 297–306, 2019.

BROWN, P. L.; EKBERG, C. *Hydrolysis of Metal Ions*. First edition. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2016. 945 p. ISBN 978-3-527-33010-2.

BRYAN, S.; TIPPING, E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Testing models of chemical speciation in freshwaters. *Environmental Geochemistry and Health*, Springer, v. 21, n. 4, p. 305–310, 1999.

CAMPBELL, P. G. C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. In: _____. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. First edition. New York: Wiley, 1994. p. 45–102. ISBN 978-0-471-95830-7.

- CDC. *NIOSH Projects*. Washington: U.S Department of Health and Human Services, 1992. 162 p.
- CHAVES, L. H. G.; CHAVES, I. d. B.; VASCONCELOS, A. C. F. Estimation of potential acidity by the ph smp method in soils of the homogeneous micro-region of brejo paraibano. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, SciELO Brasil, v. 11, n. 4, p. 398–403, 2007.
- CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 93–115, 1997.
- CHOROVER, J.; BRUSSEAU, M. L. Kinetics of sorption-desorption. In: _____. *Kinetics of Water-Rock Interaction*. First edition. New York: Springer, 2008. p. 109–149. ISBN 978-0-387-73562-7.
- CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations: Effect of time, cadmium load, ph, and calcium. *Water, air, and soil pollution*, Springer, v. 21, n. 1-4, p. 105–114, 1984.
- CRUZ, M. D. R.; FRANCO, F. Thermal behavior of the kaolinite-hydrazine intercalation complex. *Clays and Clay Minerals*, Clay Minerals Society, v. 48, n. 1, p. 63–67, 2000.
- CURI, N.; KAMPF, N. Caracterização do solo. In: _____. *Pedologia: Fundamentos*. Primeira edição. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p. 147–170. ISBN 978-85-86504-09-9.
- DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Letters to Nature*, Nature, v. 367, p. 546–548, 1994.
- DHAKA, S.; KUMAR, R.; DEEP, A.; KURADE, M. B.; JI, S.-W.; JEON, B.-H. Metal-organic frameworks (mofs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 380, p. 330–352, 2019.
- DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: _____. *Química e Mineralogia do Solo: Parte ii - aplicações*. Primeira edição. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 1–68. ISBN 978-85-86504-05-1.
- DJEBBI, M. A.; BOUBAKRI, S.; BOUAZIZ, Z.; E., M. S.; NAMOUR, P.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; AMARA, A. B. H. Extended-release of chlorpromazine intercalated into montmorillonite clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 267, p. 43–52, 2018.
- DO, D. D. et al. *Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics*. First edition. London: Imperial College Press, 1998. 892 p. ISBN 978-18-609-4137-5.
- DOUCH, J.; HAMDANI, M.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Acid–base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 338, n. 1-3, p. 51–60, 2009.
- DUFRENEIX, S.; LEGRAND, C.; BARTOLO, C. D.; BREMAUD, M.; MESGOUEZ, J.; TIPLOCA, T.; AUTRET, D. Design of experiments in medical physics: Application to the aaa beam model validation. *Physica Medica*, Elsevier, v. 41, p. 26–32, 2017.

- DUTTA, D. K. Clay mineral catalysts. In: _____. *Developments in Clay Science: Surface and interface chemistry of clay minerals*. Ninth edition. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 289–329. ISBN 978-0-08-102432-4.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An integrative approach*. Second edition. Florida: CRC press, 2015. 656 p. ISBN 978-14-665-7315-4.
- FOLEY, N. K.; JASKULA, B. W.; PIATAK, N. M.; SCHULTE, R. F. Beryllium. In: _____. *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and environmental geology and prospects for future supply*. First edition. Reston: U.S. Geological Survey, 2017. ISBN 978-1-4113-3991-0.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 156, p. 2–10, 2010.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 57, p. 385–471, 1906.
- GALUNIN, E.; ALBA, M. D.; SANTOS, M. J.; ABRÃO, T.; VIDAL, M. Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 74, n. 3, p. 862–875, 2010.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 265, p. 280–287, 2014.
- GARCÍA-VILLÉN, F.; CARAZO, E.; BORREGO-SÁNCHEZ, A.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; CEREZO, P.; VISERAS, C.; AGUZZI, C. Clay minerals in drug delivery systems. In: _____. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and pharmaceutical applications*. First edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 129–166. ISBN 978-0-12-814617-0.
- GODDARD, S. L.; BROWN, R. J. C.; GHATORA, B. K. Determination of beryllium concentrations in uk ambient air. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 147, p. 320–329, 2016.
- GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G. G. T.; AN, A. K.; KUMAR, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment. *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier, v. 6, p. 169–180, 2018.
- GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. Second edition. New York: Mcgraw-Hill Book Company, Inc, 1968. 596 p. ISBN 978-00-702-4836-6.
- GROAT, L. A.; HART, C. J. R.; LEWIS, L. L.; NEUFELD, H. L. D. Emerald and aquamarine mineralization in canada. *Geoscience Canada*, Geological Association of Canada, v. 32, n. 2, 2005.
- GWENZI, W.; MANGORI L. DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 636, p. 299–313, 2018.
- HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 158, n. 1, p. 65–72, 2008.

- HELLER-KALLAI, L.; BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. First edition. Amsterdam: Elsevier, 2006. 1246 p. ISBN 978-00-804-4183-2.
- HINKELMANN, K.; KEMPTHORNE, O. *Design and Analysis of Experiments: Introduction to experimental design*. Second edition. New York: Wiley, 2008. 640 p. ISBN 978-0-471-72756-9.
- IRIS, I. R. I. S. Beryllium and compounds: Casrn 7440-41-7. *Chemical Assessment Summary*, U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
- JAKUBOWSKI, M.; PALCZYŃSKI, C. Beryllium. In: _____. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Fourth edition. Massachusetts: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-594532-2.
- JELDRES, R. I.; URIBE, L.; CISTERNAS, L. A.; GUTIERREZ, L.; LEIVA, W. H.; VALENZUELA, J. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores: A critical review. *Applied Clay Science*, Elsevier, v. 170, p. 57–67, 2019.
- JOHNSTON, C. T. Clay mineral-water interactions. In: _____. *Developments in Clay Science: Surface and interface chemistry of clay minerals*. Ninth edition. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 89–124. ISBN 978-0-08-102432-4.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace Elements in Soils and Plants*. Fourth editions. Florida: CRC Press, 2010. 548 p. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- KABATA-PENDIAS, A.; SZTEKE, B. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. First edition. Florida: CRC Press, 2015. 468 p. ISBN 978-4822-1279-2.
- KAPLAN, B. L. F.; SULENTIC, C. E. W.; HOLSAPPLE, M. P.; KAMINSKI, N. E. Toxic responses of the immune system. In: _____. *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. Eighth edition. New York: McGraw-Hill Professional, 2013. ISBN 978-0-07-176922-8.
- KLAUNIG, J. E. Chemical carcinogenesis. In: _____. *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. Eighth edition. New York: McGraw-Hill Professional, 2013. ISBN 978-0-07-176922-8.
- KLOPROGGE, J. T. Application of vibrational spectroscopy in clay minerals synthesis. In: _____. *Developments in Clay Science: Infrared and raman spectroscopies of clay minerals*. Eighth edition. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 222–287. ISBN 978-0-08-100355-8.
- KUKSENKO, V.; ROBERTS, S.; TARLETON, E. The hardness and modulus of polycrystalline beryllium from nanoindentation. *International Journal of Plasticity*, Elsevier, v. 116, p. 62–80, 2019.
- LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, Citeseer, v. 16, n. 1, p. 1, 1981.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LAULICHT, F.; BROCATO, J.; KE, Q.; COSTA, M. Carcinogenicity of metal compounds. In: _____. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Fourth edition. Massachusetts: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-594532-2.

- LI, L.; ZOU, D.; XIAO, Z.; ZENG, X.; ZHANG, L.; JIANG, L.; WANG, A.; GE, D.; ZHANG, G.; LIU, F. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 210, p. 1324–1342, 2019.
- LIU, J. F.; ZHAO, Y. J.; SONG, Z. T.; ZHOU, Q. W.; LIU, X. W.; FAN, H. T. Characterization of the dissociation kinetics of cd and ni in soils based on diffusive gradients in thin films technique. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 166, p. 446–452, 2018.
- LIU, P. P.; XUE, L. W.; YU, L. P.; LIU, J. L.; HU, W.; ZHAN, Q.; WAN, F. R. Microstructure change and swelling of helium irradiated beryllium. *Fusion Engineering and Desing*, Elsevier, v. 140, p. 62–66, 2019.
- LUM, J. E.; VILJOEN, F.; CAIRNCROSS, B.; FREI, D. Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the erongo volcanic complex, namibia. *Journal of African Earth Sciences*, Elsevier, v. 124, p. 104–125, 2016.
- MAJDI, H.; ESFAHANI, J. A.; MOHEBBI, M. Optimization of convective drying by response surface methodology. *Computers and Electronics in Agriculture*, Elsevier, v. 156, p. 574–584, 2019.
- MARTELL, A. E.; HANCOCK, R. D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. First edition. New York: Springer, 2013. 254 p. ISBN 978-0-306-45248-2.
- MARTÍN-POZO, L.; ALARCÓN-GÓMEZ, B.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; GÁRCIA-CÓRCOLES, M. T.; ÇIPA, M.; ZAFRA-GÓMEZ, A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples: A review. *Talanta*, Elsevier, v. 192, p. 508–533, 2019.
- MARTINS, C. A. da; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. *Revista Brasileira de Agrociência*, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, v. 17, n. 3, p. 383–391, 2011.
- MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. First editions. Nova York: Oxford University Press, 1994. 416 p. ISBN 978-01-950-7011-8.
- MELO, V. F.; WYPYCH, F. Química da matéria orgânica do solo. In: _____. *Química e Mineralogia do Solo: Parte i - conceitos básicos*. Primeira edição. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427–498. ISBN 978-85-86504-04-4.
- MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. *Química Inorgânica*. Quinta edição. São Paulo: Pearson Education, 2014. 259 - 261 p. ISBN 978-85-430-0029-9.
- MIKI, K.; SAITO, A.; MAKASHIMA, T.; MURAKAMI, Y.; KIMURA, T.; NISHIBUCHI, I.; NAGATA, Y. Evaluation of optimization workflow using design of experiment (doe) for various field configurations in volumetric-modulated arc therapy. *Physica Medica*, Elsevier, v. 54, p. 34–41, 2018.
- MONIZ, A.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos*. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2009. 77 p.
- MONTERO-CAMPILLO, M. M.; MÓ, O.; YÁÑES, M.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. The beryllium bond. *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, v. 73, p. 73–121, 2019.

- MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. Ninth edition. New York: Wiley, 2017. 734 p. ISBN 978-1-119-11347-8.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Second edition. Oxford: Oxford University Press, 1989. 400 p. ISBN 978-01-950-8713-0.
- MORERA, M. T.; ECHEVERRIA, J. C.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 113, n. 2, p. 135–144, 2001.
- MOUZON, J.; BHUIYAN, I. U.; HEDLUND, J. The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo-xhr-sem imaging. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 465, p. 58 – 66, 2016. ISSN 0021-9797.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response Surface Methodology: Process and product optimization using designed experiments*. Fourth edition. New York: Wiley, 2016. 836 p. ISBN 978-1-118-91601-8.
- NAWAZ, T.; SENGUPTA, S. Contaminants of emerging concern: Occurrence, fate, and remediation. In: _____. *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the needs of developed and developing countries*. First edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 67–114. ISBN 978-0-12-814790-0.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Segunda edição. Campinas: Unicamp, 2001. 401 p. ISBN 85-268-0544-4.
- NORDSTROM, D. K.; WILDE, F. D. Reduction-6.5 oxidation potential (electrode method). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*, USGS, 2005.
- NTP, N. T. P. *Report on Carcinogens*. Fourteenth edition. U.S. Department of Health and Human Services, 2016. Disponível em: <<http://ntp.niehs.nih.gov/go/roc14>>.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. d. F.; ZEMPULSKI, H. d. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. *Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade*. Primeira edição. Londrina: Iapar, 1992. 38 p. ISSN 0100-3356.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
- PERERA, L. C.; RAYMOND, O.; HENDERSON, W.; BROTHERS, P. J.; PLEGER, P. G. Advances in beryllium coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 352, p. 264–290, 2017.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. *Soils and Environmental Quality*. Third edition. Florida: CRC Press, 2005. 624 p. ISBN 978-0-8493-1616-6.
- RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. *Química Inorgânica Descritiva*. Quinta edição. São Paulo: LTC, 2015. 576 p. ISBN 978-85-216-2613-8.
- RIBEIRO, M. R.; OLIVEIRA, L. B. de; FILHO, J. C. A. Caracterização morfológica do solo. In: _____. *Pedologia: Fundamentos*. Primeira edição. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p. 47–80. ISBN 978-85-86504-09-9.

- RODGERS, G. E. *Química Inorgânica Descritiva, de Coordenação e do Estado Sólido*. Terceira edição. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 648 p. ISBN 978-85-221-2560-9.
- ROSENFELD, P. E.; FENG, L. G. H. Emerging contaminants. In: _____. *Risks of Hazardous Wastes*. First edition. Boston: William Andrew Publishing, 2011. p. 215–222. ISBN 978-1-4377-7842-7.
- ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 9, n. 2, p. 77–96, 1926.
- SANTOS, H. G. d.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. d.; OLIVEIRA, V. A. d.; OLIVEIRA, J. B. d.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. d. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Segunda edição. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p. ISBN 85-85864-19-2.
- SANTOS, H. G. d.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. d.; OLIVEIRA, V. A. d.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. d.; FILHO, J. C. d. A.; OLIVEIRA, J. B. d.; CUNHA, T. J. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Quinta edição. Brasília: Embrapa, 2018. ISBN 978-85-7035-817-2.
- SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Segunda edição. São Paulo: Edgard Blucher, 1992. 231 p.
- SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T.; BERGAYA, F. Clay minerals and their surfaces. In: _____. *Developments in Clay Science: Surface and interface chemistry of clay minerals*. Ninth edition. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 1–21. ISBN 978-0-08-102432-4.
- SELIM, H. M. *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media*. First edition. Florida: CRC Press, 2017. 426 p. ISBN 978-11-380-7339-5.
- SELIM, H. M.; SPARKS, D. L. *Heavy Metals Release in Soils*. First edition. Florida: CRC Press, 2001. 264 p. ISBN 978-15-667-0531-8.
- SHEN, Y.; XU, Q.; GAO, D.; SHI, H. Degradation of an anthraquinone dye by ozone/fenton: Response surface approach and degradation pathway. *Ozone: Science & Engineering*, Taylor & Francis, v. 39, p. 219–232, 2017.
- SILVA, A. F. da; MARTINS, F. A. S.; DIAS, E. X.; OLIVEIRA, J. B. S. Modeling the uncertainty in response surface methodology through optimization and monte carlo simulation: An application in stamping process. *Materials & Design*, Elsevier, 2019.
- SJOGREN, B.; BIGERT, C.; GUSTAVSSON, P. Cardiovascular disease. In: _____. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Fourth edition. Massachusetts: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-594532-2.
- SMITH, C.; INGERMAN, L.; AMATA, R. Toxicological profile for beryllium. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, U.S. Department of Health and Human Services, p. 290, 2002.
- SOPHIA, A. C.; LICA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 150, p. 1–17, 2018.
- SPARKS, D. L. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. First edition. California: Academic Press, 2013. 210 p. ISBN 0-12-656440-X.

- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. Second edition. Oxford: Oxford University Press, 2008. 344 p. ISBN 978-01-953-1369-7.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium (ii) and zinc (ii) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 312, n. 2-3, p. 172–184, 2008.
- STRAK, A. M. *Clay Mineral Waters Earths Mantle From Inside*. 2017. Disponível em: <<https://www.llnl.gov/news/clay-mineral-waters-earth%E2%80%99s-mantle-inside>>.
- SUN, Y.; YANG, Y.; YANG, M.; YU, F.; MA, F. Response surface methodological evaluation and optimization for adsorption removal of ciprofloxacin onto graphene hydrogel. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 284, p. 124–130, 2019.
- TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Elsevier, v. 10, p. 122–126, 2018.
- TAKENO, N. Atlas of eh-ph diagrams. *Geological survey of Japan open file report*, v. 419, p. 287, 2005.
- TAN, F.; JIANG, X.; QIAO, X.; SUN, D.; GAO, J.; QUAN, X.; CHEN, J.; REN, S.; WANG, Y. Development of cerium oxide-based diffusive gradients in thin films technique for in-situ measurement of dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 1052, p. 65–72, 2019.
- TAYLOR, T. P.; DING, M.; EHLER, D. S.; FOREMAN, T. M.; KASZUBA, J. P.; SAUER, N. N. Beryllium in the environment: A review. *Journal of Environmental Science and Health*, Taylor & Francis, A38, p. 439–469, 2003.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. *Manual de Métodos de Análises de Solo*. Terceira edição. Brasília: Embrapa, 2017. 575 p. ISBN 978-85-7035-771-7.
- THOMPSON, A.; GOYNE, K. W. Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge*, v. 4, n. 4, p. 7, 2012.
- TOKAR, E. J.; BOYD, W. A.; FREEDMAN, J. H.; WAALKES, M. P. Toxic effects of metals. In: _____. *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. Eighth edition. New York: McGraw-Hill Professional, 2013. ISBN 978-0-07-176922-8.
- TOUPAL, L.; KOUNOVSKÝ, T.; SKLENKA, J.; JÍLEK, R.; PROKUPEK, J. Monitoring and determination of beryllium contamination at helcza. *Fusion Engineering and Design*, Elsevier, 2019. ISSN 0920-3796.
- UGOCHUKWU, U. C. Characteristics of clay minerals relevant to bioremediation of environmental contaminated systems. In: _____. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and pharmaceutical applications*. First edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 219–242. ISBN 978-0-12-814617-0.
- VELDE, B. *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*. First edition. Hong Kong: Chapman and Hall, 1992. 205 p. ISBN 978-94-011-2368-6.

WANG, T.; ZHOU, Y.; CAO, S.; LU, J.; ZHOU, Y. Degradation of sulfanilamide by fenton-like reaction and optimization using response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 172, p. 334–340, 2019.

WEAVER, C. E. *Clays, Muds, and Shales*. First edition. Netherlands: Elsevier, 1989. 818 p. ISBN 978-00-808-6958-2.

WEBER, W. J.; DIGIANO, F. A. *Process Dynamics in Environmental Systems*. First edition. New York: Wiley, 1996. 968 p. ISBN 978-0-471-01711-0.

Apêndice A – pH no Ponto de Carga Zero

Figura A.1: Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do pH_{PCZ} da bentonita (A) e da caulinita (B)

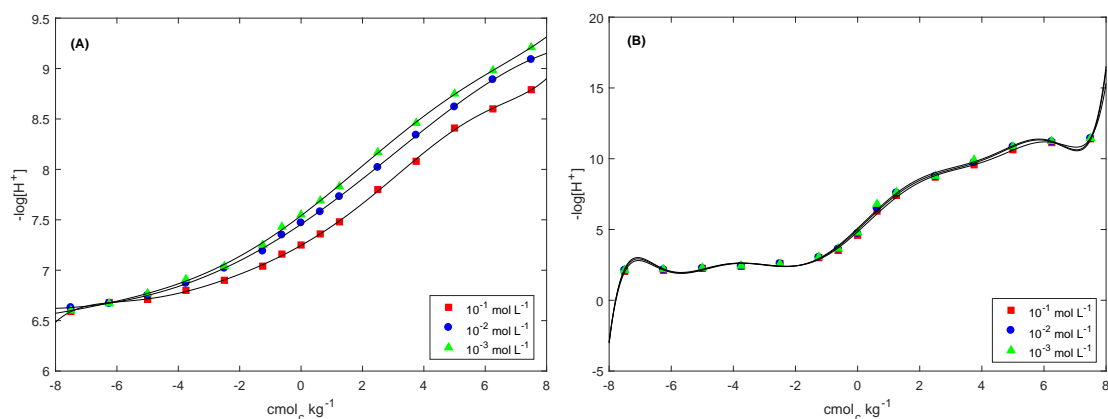
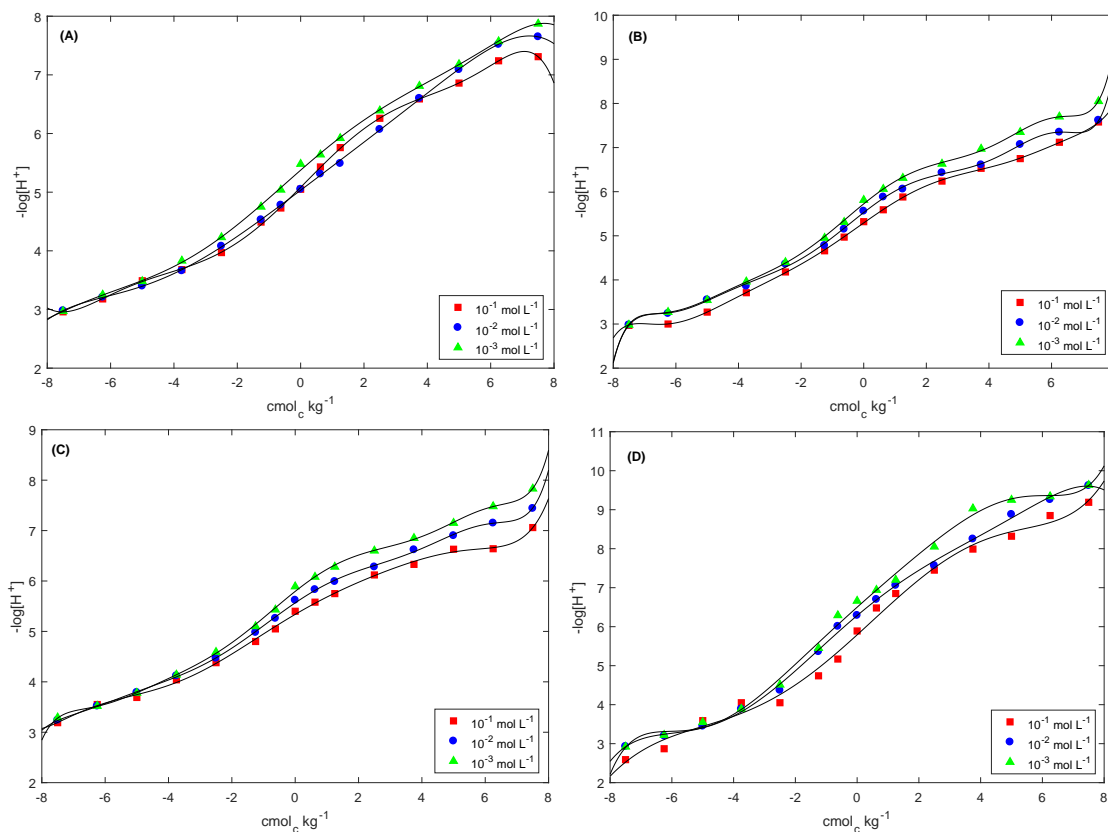
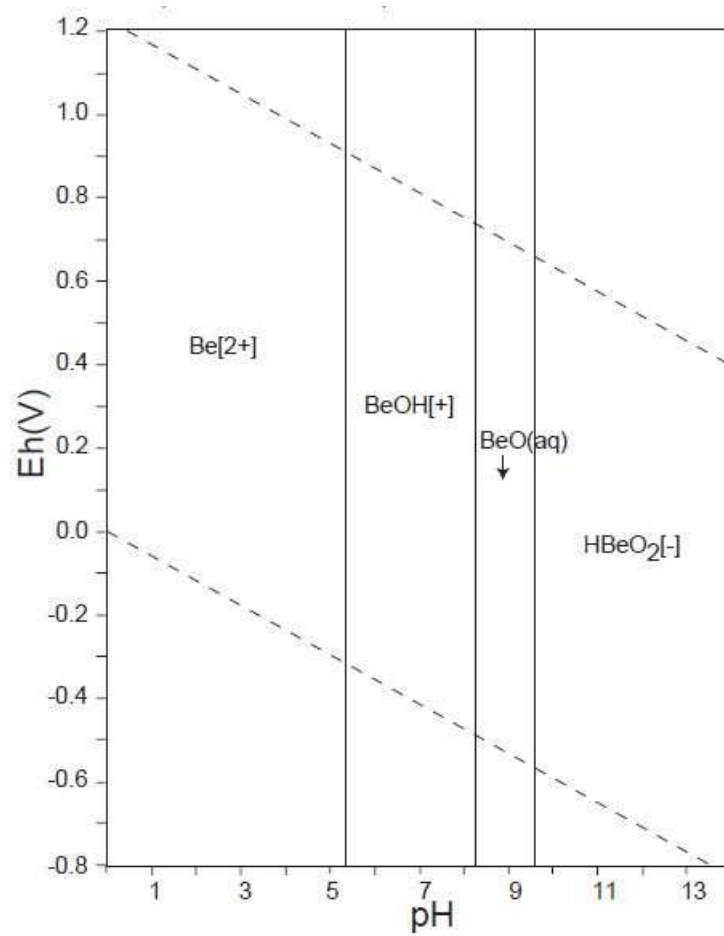


Figura A.2: Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do pH_{PCZ} dos solos 1 (A), 2 (B), 3 (C) e 4 (D)



Apêndice B – Diagrama de Pourbaix

Figura B.1: Diagrama de Pourbaix para o Berílio



Fonte: (TAKENO, 2005)

Apêndice C – Equações utilizadas para cálculo de CO, CTC e Análise granulométrica

C.1 Equação para o cálculo de CO

$$g\ kg^{-1} = \frac{(V_{Branco} - V_{Sulfato})mL}{0,5g_{solo}} \times \frac{1,0mol_{sulf}}{1L} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{2molCr^{3+}}{6mol_{sulf}} \times \frac{3molC}{4molCr^{3+}} \times \frac{12gC}{1molC} \times \frac{1000g_{solo}}{1kg} \times \frac{100gC}{77gC} \quad (C.1)$$

C.2 Equações para o cálculo de CTC

C.2.1 Equação para o cálculo de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ e $[Ca^{2+}]$

$$cmol_c\ kg^{-1} = (V_{EDTA} - V_{Branco}) \times \frac{0,0125mol_{EDTA}}{1000mL} \times \frac{1molM^{2+}}{1mol_{EDTA}} \times \frac{2cmol_c}{0,01molM^{2+}} \times \frac{1}{25mL_{extrato}} \times \frac{100mL_{extrato}}{10g_{solo}} \times \frac{1000g_{solo}}{1kg_{solo}} \quad (C.2)$$

C.2.2 Equação para o cálculo de K^+

$$\text{Curva do equipamento} \rightarrow y = 1,9714x + 2,381 \rightarrow x = \frac{[K]mg}{L} \quad (C.3)$$

$$cmol_c kg^{-1} = \frac{[K]mg}{L} \times \frac{0,05L_{sol.}}{0,005kg_{solo}} \times \frac{1mol_K}{39,1g_K} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1cmol_K}{0,01mol_K} \times \frac{1cmol_c}{1cmol_K} \quad (C.4)$$

C.2.3 Equação para o cálculo de $H^+ + Al^{3+}$

$$\ln y = 6,0687 - 0,7444 \times pH_{SMP} \rightarrow y = [H^+ + Al^{3+}] cmol_c kg^{-1} \quad (C.5)$$

(PAVAN et al., 1992)

C.3 Equação para o cálculo de análise granulométrica

C.3.1 Equação para o cálculo de correção da massa de solo

$$\text{massa corrigida} = \text{massa pesada} \times \frac{\text{massa de solo seco}}{\text{massa de solo umido}} \quad (C.6)$$

C.3.2 Equação para o cálculo de granulometria

$$g_{Argila+Silte} = 1L \times \frac{\text{massa aliquota}_{Argila+Silte}}{10mL} \times \frac{1000mL}{1L} \quad (C.7)$$

$$g_{Argila} = 1L \times \frac{\text{massa aliquota}_{Argila}}{10mL} \times \frac{1000mL}{1L} \quad (C.8)$$

$$\frac{g_{Argila}}{kg_{solo}} = \frac{1000g_{solo}}{1kg_{solo}} \times \frac{g_{Argila}}{g_{\text{massa corrigida de solo}}} \quad (C.9)$$

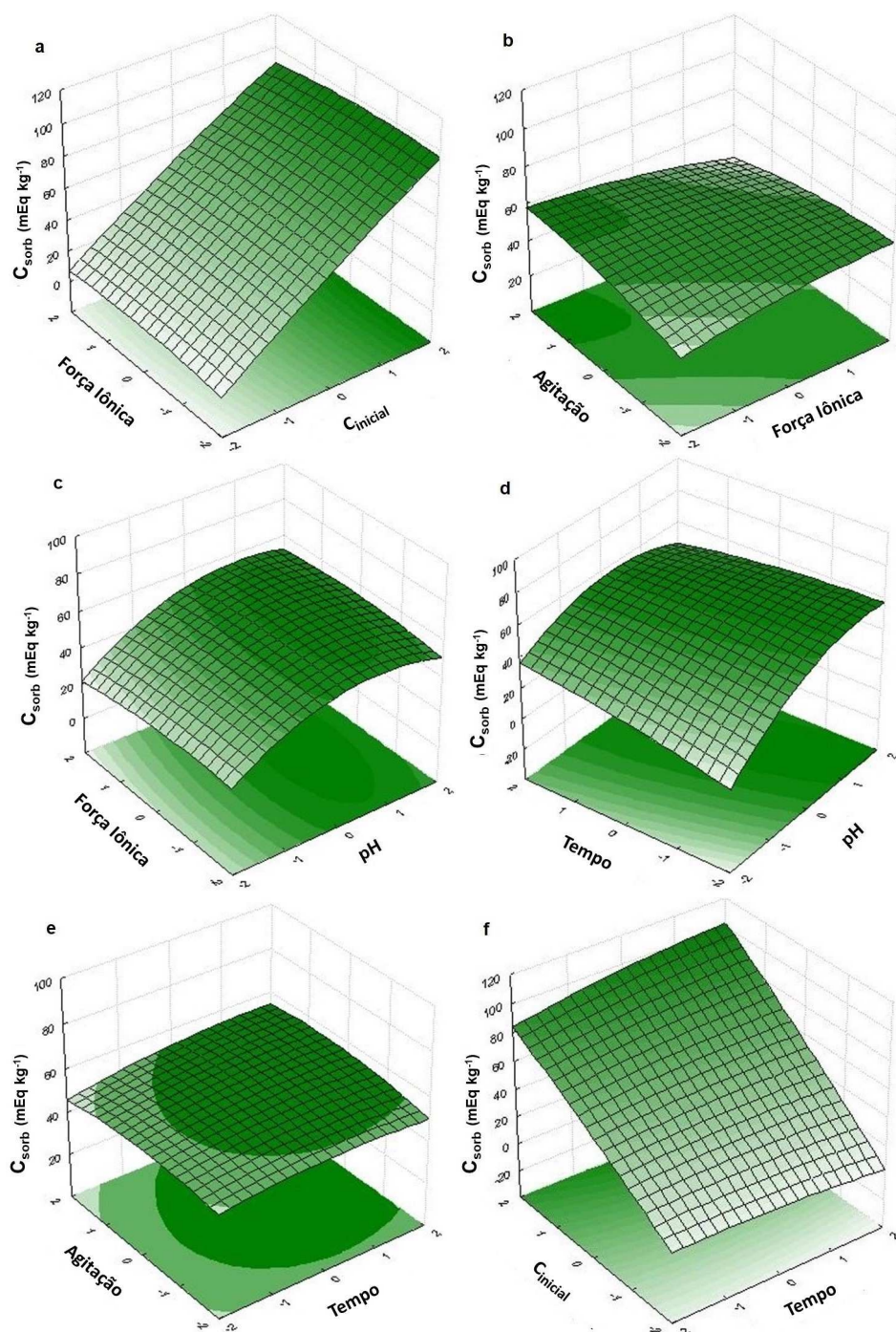
$$g_{Silte} = g_{Argila+Silte} - g_{Argila} \quad (C.10)$$

$$\frac{g_{Silte}}{kg_{solo}} = \frac{1000g_{solo}}{1kg_{solo}} \times \frac{g_{Silte}}{g_{\text{massa corrigida de solo}}} \quad (C.11)$$

$$\frac{g_{Areia}}{kg_{solo}} = 1000g - \frac{g_{Argila}}{kg_{solo}} - \frac{g_{Silte}}{kg_{solo}} \quad (C.12)$$

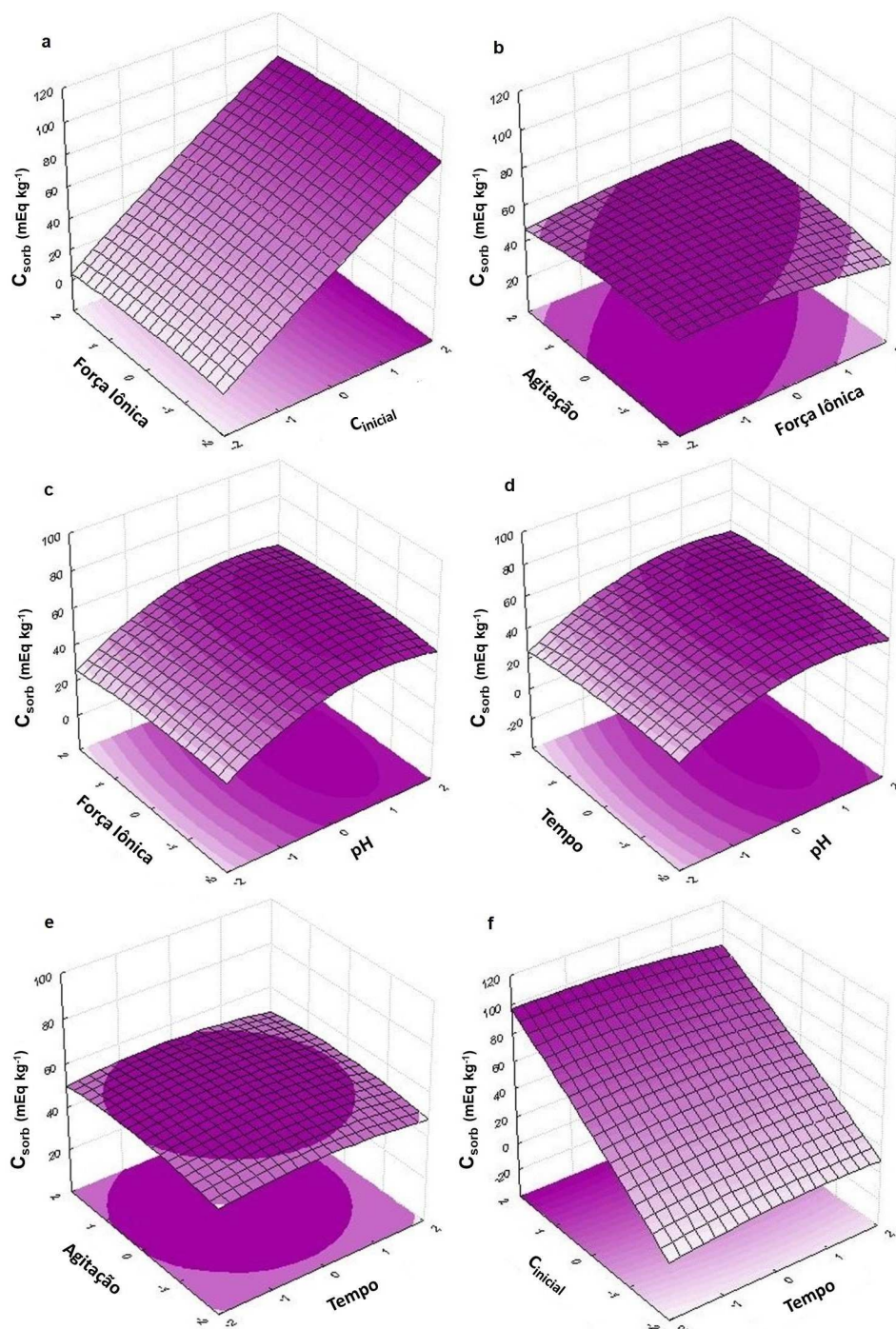
Apêndice D – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 1

Figura D.1: Superfícies de respostas para o Solo 1



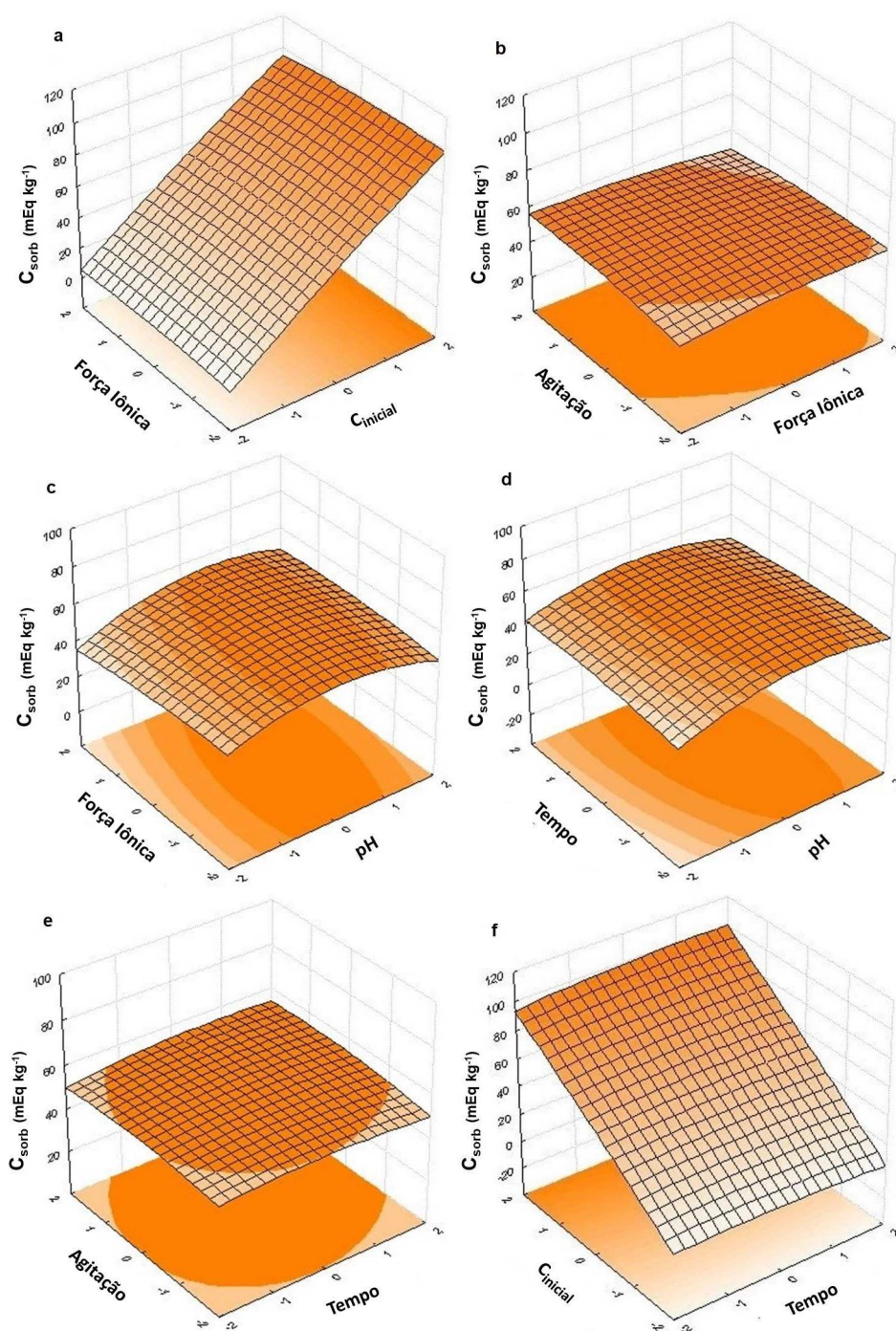
Apêndice E – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 2

Figura E.1: Superfícies de respostas para o Solo 2



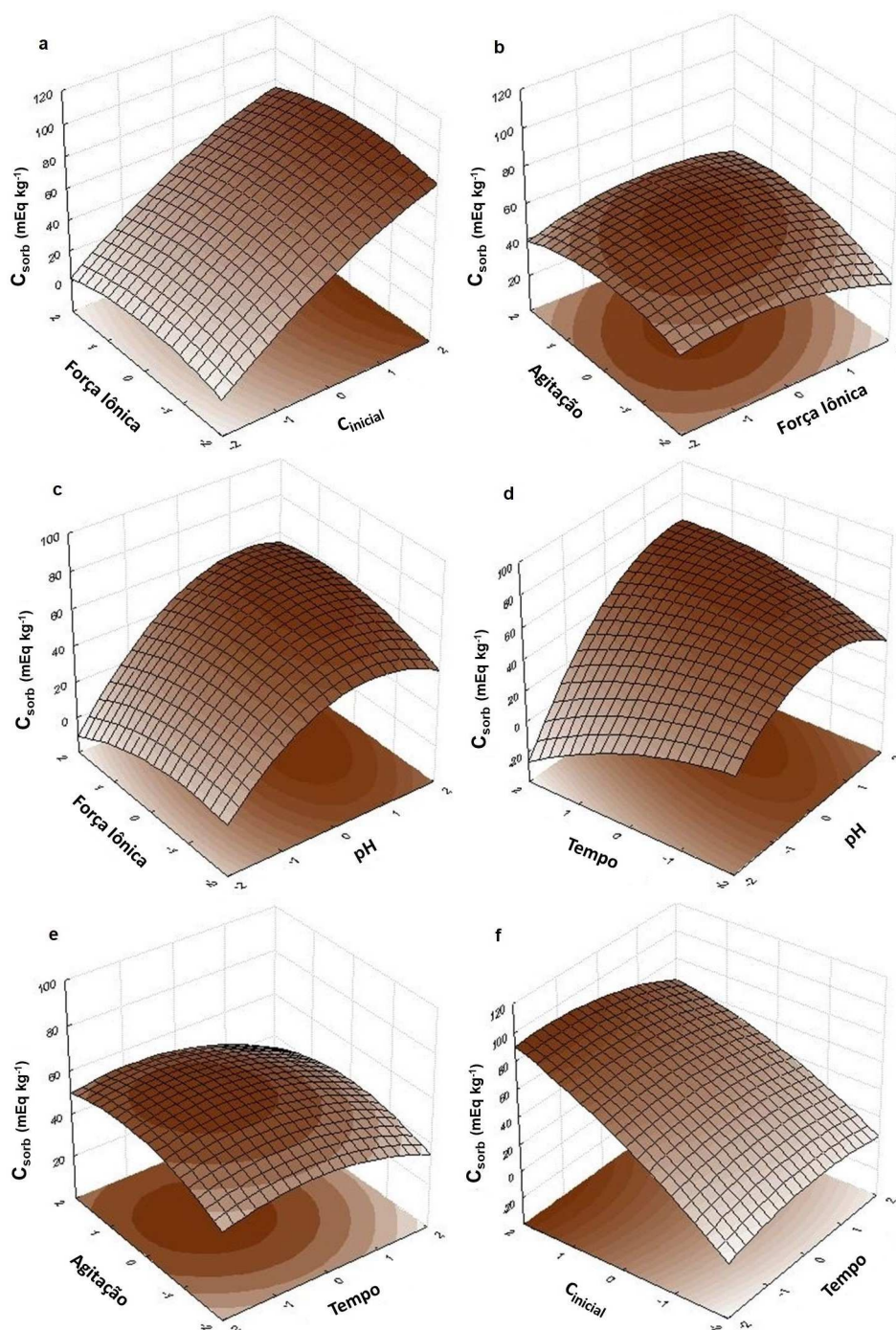
Apêndice F – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 3

Figura F.1: Superfícies de respostas para o Solo 3



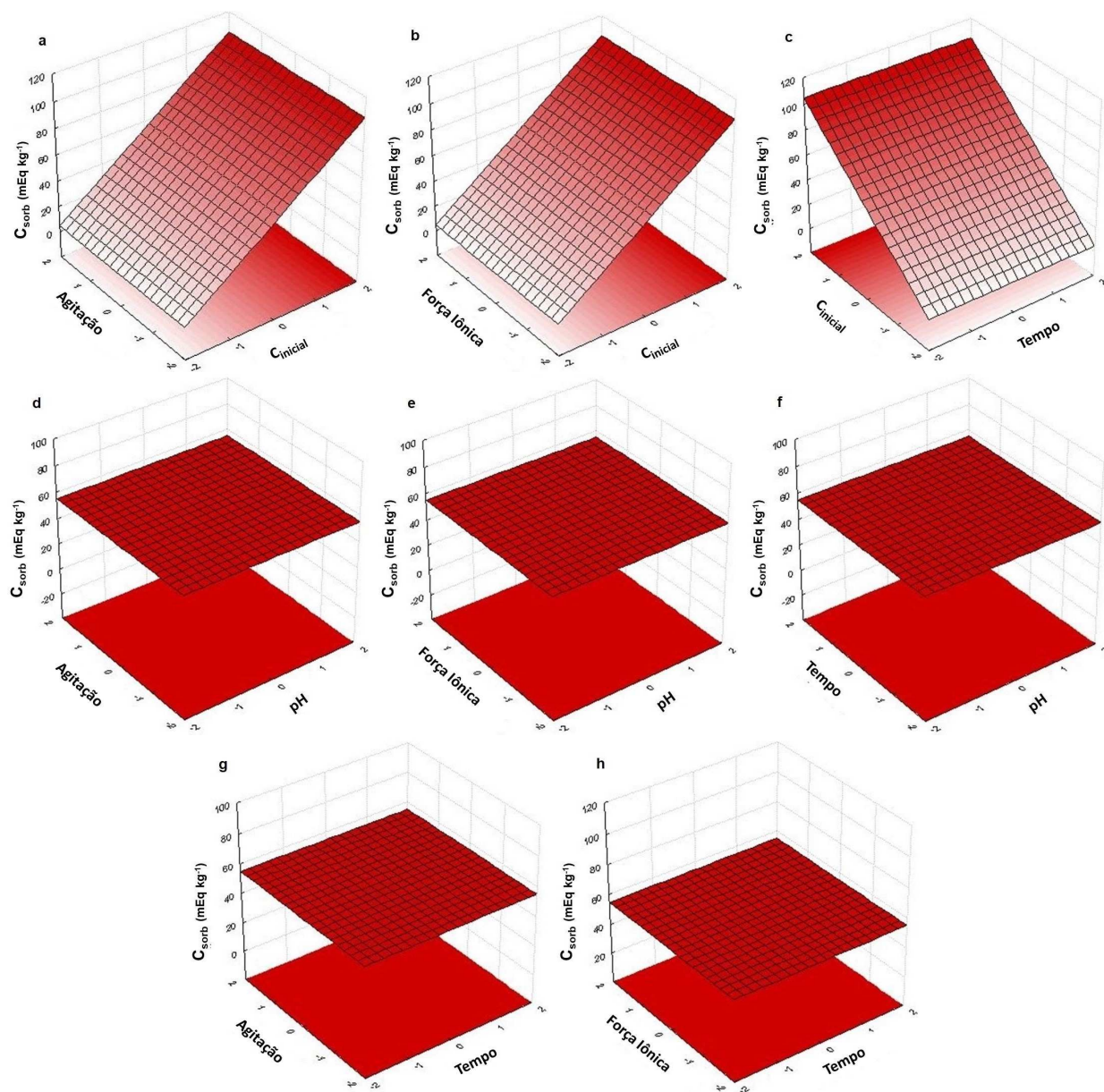
Apêndice G – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para o Solo 4

Figura G.1: Superfícies de respostas para o Solo 4



Apêndice H – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para a bentonita

Figura H.1: Superfícies de respostas para a bentonita



Apêndice I – Superfícies de resposta do planejamento fatorial para a caulinita

Figura I.1: Superfícies de respostas para a caulinita

