



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**DIFUSÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS**

Londrina
2024

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**DIFUSÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe.

Londrina
2024

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

S586d Silva, Angelita Aparecida Ribeiro da .
Difusão de poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos em matrizes ambientais / Angelita Aparecida Ribeiro da Silva.
- Londrina, 2024.
117 f. : il.

Orientador: Maria Josefa Santos.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Difusão iônica - Tese. 2. Bentonita - Tese. 3. Selênio - Tese. 4. Madeira tratada - Tese. I. Santos, Maria Josefa . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

CDU 54

ANGELITA APARECIDA RIBEIRO DA SILVA

**DIFUSÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas -
IBILCE

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

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

Profa. Dra. Karina Benassi Angilelli
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 15 de dezembro de 2024.

Dedico este trabalho à minha mãe, que fez
de seus dias, dias de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade da vida e da constante evolução.

À minha orientadora, a Professora Doutora Maria Josefa Santos, por toda paciência, dedicação e ensinamentos para comigo.

Ao Prof. Dr. Taufik Abrão pelos valiosos ensinamentos sobre modelagem matemática, fundamentais para este estudo.

Aos professores: Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti, Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame, Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho e à Profa. Dra. Karina Benassi Angilelli por participarem da comissão examinadora deste estudo.

Aos meus irmãos, pai, esposo e amigos que estiveram comigo durante todo esse período.

À Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Doutorado em Química pela oportunidade de realização deste estudo.

Aos colegas de laboratório pelo auxílio na condução dos experimentos.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e também aos meus alunos por me ensinarem a amar ainda mais a minha profissão a cada dia.

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro da. **Difusão de poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos em matrizes ambientais**. 2024. 117 p. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

A difusão de poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos foi avaliada em bentonita e solos. O estudo foi dividido em duas partes. Na primeira parte foram determinados os coeficientes de difusão aparente e efetivo do selenito [Se(IV)] e selenato [Se(VI)] em uma bentonita brasileira, utilizando o método de fonte planar e a segunda lei de Fick. A determinação dos valores do potencial redox (EH), dos coeficientes de distribuição e a especiação de Se(IV) e Se(VI) em bentonita, por extração sequencial com análise por Espectrometria de Absorção Atômica acoplada a gerador de hidretos, contribuíram para a compreensão dos fenômenos ocorridos durante a difusão. Os coeficientes de difusão aparente foram da ordem de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Se(VI) e $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Se(IV). Um aumento no (EH) da suspensão de bentonita+Se(IV), de 448 para 511 mV, pode estar associado à oxidação do selenito em um processo de interconversão das espécies. A interconversão pode mobilizar o selênio, uma vez que espécies reduzidas podem ser oxidadas tornando-se mais móveis e aumentando a contaminação ambiental, limitando as aplicações de bentonita como barreiras geológicas. A segunda parte trata da difusão de cromo, cobre e arsênio (CCA), proveniente de madeiras tratadas, pinus e eucaliptos, em dois tipos de solo, um de textura argilosa e um de textura média. Os coeficientes de difusão de Cr(VI), Cu(II) e As(V) nos solos foram determinados utilizando o método de fonte planar. Um experimento paralelo, realizado em vasos plásticos, simulou uma situação real de contaminação de solos por CCA proveniente das madeiras. Os coeficientes de difusão estiveram na ordem de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Observou-se que uma sorção competitiva entre as espécies Cr(III) e Cu(II) pode favorecer a difusão do Cu(II). As características do solo de textura argilosa (pH 6,10 e EH 531 mV) e de textura média (pH 4,55 e EH 593 mV) sugerem interconversão entre as espécies Cr(III/VI). O transporte e a dinâmica dos contaminantes foram mais acentuados no solo de textura argilosa. Os resultados evidenciaram o potencial poluidor das madeiras tratadas com CCA. Os resultados nos permitem alertar os órgãos ambientais sobre a contaminação ambiental causada pela difusão de íons potencialmente tóxicos em solos a partir de madeiras tratadas com CCA.

Palavras-chave: difusão; poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos; selênio; especiação; madeira tratada; CCA.

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro da. **Diffusion of inorganic pollutants potentially toxic in environmental matrices**. 2024. 117 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

The diffusion of emerging species was evaluated in environmental matrices such as clay minerals and soils. The work was divided and presented in two parts. The first part deals with the selenium diffusion in the mineral bentonite. A Brazilian bentonite was applied in diffusion studies of the two main selenium species found in the environment: selenite [Se(IV)] and selenate [Se(VI)]. The apparent and effective diffusion coefficients of Se(IV) and Se(VI) in bentonite were determined using the planar source method and Fick's second law. Sequentially extracting selenium from bentonite and speciation by hyphenated atomic absorption spectrometry with a hydride generator contributed to understanding the phenomena occurring during diffusion. The apparent diffusion coefficients were in the order of $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for Se(IV) and $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for Se(VI). Outcomes from sequential extraction and distribution coefficients justified the greater mobility of Se(VI) compared to Se(IV). The increase in the redox potential of the bentonite+Se(IV) suspension, from 448 to 511 mV, may be associated with the oxidation of selenite in an interconversion process. This study demonstrated that geological barrier applications concerning the mobilization of selenium species deserve attention. Interconversions can mobilize selenium since reduced species can be oxidized, becoming more mobile and increasing environmental contamination. The second part deals with the diffusion of Cr, Cu, and As ions from two types of wood, pine and eucalyptus, in two types of soil, one with a clay texture and one with a medium texture since reforestation wood treated with chromated copper arsenate (CCA) have been a source of environmental pollutants in soils and natural waters. The planar source method was used to determine the diffusion coefficients of species of great environmental interest: Cr(VI), Cu(II), and As(V). A decreasing order of diffusion of Cr(VI), As(V), and Cu(II) was found in both clayey and medium-textured soils. All ions presented a diffusion coefficient in the order of $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In addition, a pilot experiment in plastic pots simulated soil contamination by CCA from wood. However, the pot experiments' results differed from those of the planar source method. The decreasing order of diffusion was Cu(II), Cr(III/VI), and As(V). A probable competitive sorption between Cr(III) and Cu(II) species may have caused such changes. The soil characteristics of clayey texture (pH 6.10 and E_H 531 mV) and medium texture (pH 4.55 and E_H 593 mV) suggest interconversion between Cr(III/VI) species. The results highlighted the polluting potential of CCA-treated wood. The transport and dynamics of contaminants were highlighted in clayey soil due to the influence of environmental characteristics. The results allow us to warn about environmental contamination caused by the diffusion of potentially toxic ions from CCA-treated wood into soils. Based on environmental regulations, it is expected to encourage the industry to modify the treatment of wood to extend its useful life to a more acceptable mode for the environment.

Key-words: diffusion; inorganic pollutants potentially toxic; selenium; speciation; treated wood; CCA.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Diagrama esquemático geral de argila do tipo esmectita, 2:1, na qual a unidade básica é formada por duas folhas tetraédricas envolvendo uma octaédrica. FONTE: (BAILEY et al., 2015).....32
- Figura 2** – Curvas de concentração vs distância aplicando o método de fonte planar para a condução dos experimentos de difusão. Os números nas curvas se referem aos valores de Da (CRANK, 1975).....38
- Figura 3** – Método de fonte planar: Duas seringas, preenchidas com bentonita, foram acopladas de forma a manter o contaminante na parte central, envoltas com Parafilm[®] e estocadas horizontalmente em uma caixa fechada a 20°C para prevenir a entrada de luz e perda de água52
- Figura 4** – Diagrama esquemático das soluções sólidas (SS). SS de selênio foram preparadas a 100 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹. A cada tubo foram adicionados 0,2 g de bentonita, saturada com 0,14 mL de água ultra-pura. O conteúdo dos tubos foi contaminado individualmente com: [SS1] - 200 µL de solução aquosa de Se(IV) a 100 mg L⁻¹ ; [SS2] - 200 µL de solução de Se(VI) a 100 mg L⁻¹ ; [SS3] - 100 µL de solução de Se(IV) a 100 mg L⁻¹ + 100 µL de solução de Se(VI) a 100 mg L⁻¹ ; [SS4], [SS5] e [SS6] foram preparadas sob as mesmas condições, apenas mudando o volume total das soluções aquosas de selênio para 1000 µL53
- Figura 5** – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 1. Cada tubo Falcon contendo 0,2 g de bentonita contaminada por selenito, selenato ou mistura dos dois (Figura 4) foi submetido ao processo de extração sequencial (F1). Cada tubo recebeu um volume de 10,0 mL de solução de KCl 0,25 mol L⁻¹. A mistura foi agitada durante 1h a 200 rpm e centrifugada durante 10 min a 3700 rpm, para separação resíduo/sobrenadante54
- Figura 6** – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 2. Ao resíduo obtido na primeira etapa da extração sequencial (F1),

	foram adicionados 10,0 mL de KH_2PO_4 0,7 mol L^{-1} . A suspensão foi agitada a 200 rpm durante 4 h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para a separação resíduo/sobrenadante.....	55
Figura 7 –	Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 3. Ao resíduo da F2 foram adicionados 10,0 mL de HCl 2,5 mol L^{-1} . A suspensão foi aquecida a 90°C durante 1 h e centrifugada a 3700 rpm, durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante	55
Figura 8 –	Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 4. Ao resíduo da F3 foram adicionados 8,0 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +2,0 mL de HNO_3 conc. A suspensão foi aquecida a 95°C durante 3 h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante.....	55
Figura 9 –	Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 5. Ao resíduo da F4 foram adicionados 8,0 mL de HNO_3 conc + 2,0 mL de H_2O . A suspensão foi aquecida a 95°C durante 2h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante	56
Figura 10 –	BET: Isotermas de sorção-dessorção de nitrogênio na bentonita	59
Figura 11 –	Ponto de carga zero para a bentonita em três forças iônicas (0,1, 0,01 e 0,001 mol L^{-1} KCl) a partir de ajuste polinomial de terceiro grau.....	60
Figura 12 –	Difratograma de raio X do padrão SWy-2 e da bentonita. As letras maiúsculas indicam a fase cristalina do mineral (M montmorilonita, Q quartzo e K caolinita) e os números entre parênteses referem-se aos planos indexados. Picos a 5,015°, 19,85°, 35,895° e 62,45° representam reflexões de montmorilonita. Também foram encontrados caolinita (12,43°) e quartzo (21,19°, 26,89°, 50,14° e 68,30°)	61
Figura 13 –	Diagrama de Pourbaix do sistema selênio-água mostrando as principais espécies de selênio termodinamicamente estáveis em função de pH e EH (MULLER et al., 2012).....	64

- Figura 14** – Curva analítica da solução sólida de selênio em bentonita obtida por EDXRF, com linearidade variando de 9,0 to 468 mg kg⁻¹65
- Figura 15** – Resíduos da curva analítica da solução sólida de selênio. A distribuição aleatória dos resíduos ficou torno do zero de -0,03 a +0,0366
- Figura 16** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. Gaussiana para a difusão de Se(IV)-48h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; Diagrama de barras de erro para Se(IV)-48 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-48 h em bentonita: $Da_1 = 1,62 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 0,60 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 68
- Figura 17** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. Gaussiana para a difusão de Se(IV)-96h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; Diagrama de barras de erro para Se(IV)-96 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-96 h em bentonita: $Da_1 = 0,69 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 0,35 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 69
- Figura 18** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(IV)-192h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(IV)-192 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-192 h em bentonita: $Da_1 = 0,20 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 1,68 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 69
- Figura 19** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. Gaussiana para a difusão de Se(VI)-48h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; Diagrama de barras de erro para Se(VI)-48 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(VI)-48 h em bentonita: $Da_1 = 4,43 \times 10^{-13}$ e $Da_2 = 0,84 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 70
- Figura 20** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. Gaussiana para a difusão de Se(VI)-96h, função $G(x) =$

- g1(x) + g2(x); Diagrama de barras de erro para Se(VI)-96 h; (c) Dupla Gaussiana (g1(x)e g2(x) para a difusão de Se(VI)-96 h em bentonita: $Da1 = 2,26 \times 10^{-13}$ e $Da2 = 0,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 70
- Figura 21** – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(VI)-192h, função $G(x) = g1(x) + g2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(VI)-192 h; (c) Dupla Gaussiana (g1(x)e g2(x) para a difusão de Se(VI)-192 h em bentonita: $Da1 = 2,44 \times 10^{-13}$ e $Da2 = 0,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i 71
- Figura 22** – Média e barra de erros para bentonita contaminada com Se(IV) e com Se(VI). (a) Coeficiente de difusão aparente $Da1$ - Se(IV) e $Da2$ - Se(VI) ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), (b) Coeficiente de difusão efetivo $De1$ - Se(IV) e $De2$ - Se(VI) ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), e (c) Concentração $C1$ -Se(IV) e $C2$ - Se(VI) (mg m^{-3}). *Spiked* se refere à solução contaminada, p.e., Se(IV)-spiked significa solução contaminada por Se(IV)..... 73
- Figura 23** – Distribuição média das espécies de selênio ao longo das cinco frações da bentonita. F1: solúvel; F2: trocável; F3: ligada a óxidos; F4: ligada à MO; F5: residual..... 75
- Figura 24** – Experimento de difusão em vasos. (a) tubos plásticos de 1,0 cm \emptyset utilizados na amostragem do solo; (b) As coletas foram organizadas em planos de 1 a 8 e em distâncias radiais A, B e C, correspondentes a distâncias de 1,0, 2,0, e 3,0 cm da madeira; (c) Profundidades organizadas em camadas: camada 1 de 0,0 a 5,0 cm; camada 2 de 5,0 a 10,0 cm e camada 3 de 10,0 a 15,0 cm de profundidade. Todos os experimentos foram realizados na Universidade Estadual de Londrina 88
- Figura 25** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cr(VI) no solo de textura argilosa; $Da = 3,12 \pm (0,07) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) barra de erros 93
- Figura 26** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cr(VI) no solo de textur média; $Da1 = 1,91 \pm (0,04) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) barra de erros 94

- Figura 27** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cu(II) no solo de textura argilosa; $D_a = 1,42 \pm (0,01) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros 94
- Figura 28** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cu(II) no solo de textura média; $D_a = 0,89 \pm (0,03) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros 94
- Figura 29** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do As(V) no solo de textura argilosa; $D_a = 2,44 \pm (0,03) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros..... 95
- Figura 30** – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do As(V) no solo de textura média; $D_a = 1,52 \pm (0,01) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros 95
- Figura 31** – Dispersão polar do CCA, proveniente do eucaliptos tratado e aplicado ao solo de textura argilosa, durante o experimento de 30 dias, sendo (a) íons Cr, (b) íons Cu e (c) íons As. O CCA se difunde pelas distâncias radiais rA (1,0 cm; azul), rB (2,0 cm; vermelho) e rC (3,0 cm; verde) e pelas Camadas/Horizon C1, C2 e C3 (5,0 cm, 10,0 cm e 15,0 cm de profundidade, respectivamente). Os números em negrito, posicionados sobre as linhas circulares, representam a concentração do CCA97
- Figura 32** – Dispersão polar do CCA, proveniente do eucaliptos tratado e aplicado ao solo de textura média, durante o experimento de 30 dias, sendo (a) íons Cr, (b) íons Cu e (c) íons As. O CCA se difunde pelas distâncias radiais rA (1,0 cm; azul), rB (2,0 cm; vermelho) e rC (3,0 cm; verde) e pelas Camadas/Horizon C1, C2 e C3 (5,0 cm, 10,0 cm e 15,0 cm de profundidade, respectivamente). Os números em negrito, posicionados sobre as linhas circulares, representam a concentração do CCA98
- Figura 33** – Diagrama de Pourbaix do sistema crômio-água mostrando as principais espécies de crômio termodinamicamente estáveis em função do pH e EH em Volts V (STERN et al., 2020)..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Esquema de preparo das soluções para determinação do PCZ.....	47
Tabela 2	– Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados do ICP-MS para a quantificação de íons selênio.....	50
Tabela 3	– Parâmetros físicos e químicos da bentonita. ASE: área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$); r: raio médio dos poros (Å); V: volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$); CTC: capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}); ρ_2 : densidade efetiva (g cm^{-3}); ρ_1 : densidade de empacotamento; pH_{pcx} : pH no ponto de carga zero; $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$: pH em água; CMU: capacidade máxima de umidade ($\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O cm}^{-3}$ bentonita); dp: desvio padrão.....	58
Tabela 4	– Parâmetros que influenciam a difusão de Se(IV) e Se(VI). FU - Fator de Umidade ($\text{kg H}_2\text{O kg}^{-1}$ Bent Seca); SR- Saturação Relativa; τ - Tortu- osidade; Kd - Coeficiente de distribuição ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$); Rf - fator de atraso; Resultados \pm desvio padrão.....	62
Tabela 5	– Potencial redox (EH) em mV e pH da bentonita em contato com água e das soluções aquosas de Se(IV) e Se(VI), considerando o período do contato em horas.....	63
Tabela 6	– Difusão de oxiânions Se(IV) e Se(VI), na qual [x - y] representa as faixas encontradas para os experimentos duplicados. O coeficiente de difusão aparente é dado por Da ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), a concentração por C (mg m^{-3}) e o coeficiente de difusão efetivo por De ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Os subscritos 1 e 2 estão relacionados aos ajustes das gaussianas duplas: g_1 corresponde aos dados da primeira gaussiana e g_2 aos dados da segunda gaussiana; R^2 e o coeficiente de determinação.....	67
Tabela 7	– Distribuição de massa e porcentagem (%) das espécies de Se(IV) e Se(VI) nas frações F1 a F5 das soluções sólidas de Se e bentonita (SS1 a SS6). F1: solúvel, F2: trocável, F3: ligado a óxido Fe/Mn, F4: ligado à matéria orgânica e F5: residual.....	74

Tabela 8 – Rampa de aquecimento para digestão de amostras de madeira não-tratada e tratada em microondas ETHOS ONE - Milestone	84
Tabela 9 – Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados do ICP-MS para a quantificação de crômio, cobre e arsênio	84
Tabela 10 – Experimentos em vasos, combinando os dois solos, de textura argilosa(Solo A) e de textura média (solo B), as madeiras tratada com CCA e não-tratada (branco) e dois tempos diferentes	86
Tabela 11 – Propriedades físicas e químicas dos solos: textura argilosa (A) e textura média (B), utilizados nos experimentos de difusão dos íons Cr, Cu e As contidos na madeira tratada com CCA.....	89
Tabela 12 – Composição química do solo, em (%) do elemento, determinada por EDXRF	90
Tabela 13 – Concentração inicial dos íons Cr, Cu e As (mg kg^{-1}) na madeira tratada e não-tratada, na solução dos solos e na água ultrapura, determinada por ICP-MS	90
Tabela 14 – Figuras de mérito para validação do método de análise de Cu, Cr e As nas amostras de solo por EDXRF	91
Tabela 15 – Coeficiente de difusão aparente Da ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) dos íons Cr, Cu e As nas amostras de solo.....	91
Tabela 16 – Concentração média (mg kg^{-1}) determinada por ICP-MS dos íons Cr, Cu e As nas amostras de solo de textura argilosa (A), combinado com eucaliptos (Euc) e com pinus. Experimentos em duplicata. As amostragens foram realizadas imediatamente após os períodos de difusão de 30 dias (30d) e de 60 dias (60d). C1, C2 e C3 são as camadas correspondentes às profundidades de 5,0, 10,0 e 15,0 cm, respectivamente, e rA , rB e rC os raios difusivos correspondentes a 1,0, 2,0 e 3,0 cm de distância, n=8.	99
Tabela 17 – Concentração média (mg kg^{-1}) determinada por ICP-MS dos íons Cr, Cu e As nas amostras do solo de textura média arenosa (B), combinado com eucaliptos (Euc) e com pinus. Experimentos em duplicata. As amostragens foram realizadas imediatamente após os períodos de difusão, 30 dias (30d) e 60 dias (60d). C1, C2 e C3 são as camadas correspondentes às profundidades de 5,0, 10,0 e 15,0 cm,	

respectivamente, e r_A , r_B e r_C os raios difusivos,
correspondentes a 1,0, 2,0 e 3,0 cm de distância, $n=8$ 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PIPTs	Poluentes Inorgânicos Potencialmente Tóxicos
SS	Solução Sólida
UEL	Universidade Estadual de Londrina
MO	Matéria Orgânica
BET	Braunauer, Emmet and Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
EDXRF	Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva
CCA	Arseniato de cobre cromatado
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
ASE	Area Superficial Específica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
PCZ	Ponto de Carga Zero
RS	Saturação Relativa
FU	Fator de Umidade
CMU	Capacidade Máxima de Umidade
DRX	Difração de Raios-X
AAS-HG	Espectroscopia de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos
EPA	Agencia de Proteção Ambiental
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
MON	Matéria Orgânica Natural
XAS	Espectrometria de Absorção de Raios-X
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1	Poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos	24
1.1.0.1	Selênio	24
1.1.0.2	PIPT provenientes do conservante de madeira: arsenato de cobre cromatado (CCA)	27
1.2	Argilominerais – bentonita	31
1.3	Difusão	33
1.4	Descrição matemática dos processos difusivos	35
I	EMPREGO DE MODELAGEM MATEMÁTICA NA ESPECIAÇÃO DE SELÊNIO EM BENTONITA	39
2	INTRODUÇÃO	42
3	MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1	Preparação da amostra	45
3.2	Propriedades físicas e químicas	45
3.2.1	Capacidade de troca catiônica (CTC) total	45
3.2.2	Densidade de partículas (ρ_2).....	46
3.2.3	Potencial Hidrogeniônico (pH)	46
3.2.4	Ponto da carga zero (PCZ)	47
3.2.5	Carbono Orgânico	47
3.2.6	Capacidade máxima de umidade	48
3.2.7	Análise granulométrica	48
3.2.8	Difração de Raios-X	49
3.2.9	Fluorescência de Raios-X	49
3.3	Determinação do coeficiente de distribuição – K_d	49
3.4	Determinação do potencial hidrogeniônico pH e potencial redox (E_H)	50

3.5	Difusão	51
3.6	Especiação de selênio	52
3.6.1	Selênio solúvel (Fração 1)	54
3.6.2	Selênio trocável (Fração 2)	54
3.6.3	Selênio ligado a óxidos Fe/Mn (Fração 3).....	54
3.6.4	Selênio ligado à fração orgânica (Fração 4)	55
3.6.5	Selênio residual (Fração 5)	56
3.7	Quantificação de selenito e selenato por absorção atômica hifenada com gerador de hidretos	56
3.8	Tratamento de dados	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Caracterização da amostra	58
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX)	60
4.1.2	Fatores que influenciam diretamente na difusão: tortuosidade, saturação relativa, coeficiente de distribuição e fator de atraso.....	61
4.1.3	Potencial Redox	62
4.2	Difusão	65
4.2.1	Validação do método	65
4.2.2	Coeficiente de difusão aparente e efetivo	66
4.3	Distribuição das espécies de selênio nas frações da bentonita	72
	Conclusão	76
II	DIFUSÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS DA MADEIRA TRATADA PARA O SOLO	77
5	INTRODUÇÃO	80
6	MATERIAL E MÉTODOS	83
6.1	Quantificação de íons Cr, Cu e As nas amostras de madeira	83
6.2	Quantificação de íons Cr, Cu e As nas amostras de solo.....	84
6.3	Determinação do coeficiente de difusão aparente (Da)	85
6.4	Difusão do CCA da madeira para o solo: Experimento em vasos.....	86
6.5	Tratamento dos dados	87

7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
7.1	Caracterização do solo e da madeira	89
7.2	Coefficiente de difusão aparente (Da)	90
7.3	Difusão nos vasos	95
	CONCLUSÕES	103
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
	BIBLIOGRAFIA	105

Introdução

Os poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos (PIPT) podem causar efeitos adversos ao ambiente e à saúde humana. A contaminação de solos, sedimentos de fundo de rio e águas naturais por esses poluentes, provenientes da atividade humana, seja em áreas urbanas ou agrícolas, têm sido uma das grandes preocupações quanto ao risco ambiental para o equilíbrio ecológico e populações. Uma grande parte dos estudos sobre processos geoquímicos e biogeoquímicos em águas naturais tem sido dedicada a sub-nanogramas, particularmente, elementos de transição. No entanto, poluentes potencialmente tóxicos como selênio, cromo, cobre e arsênio, têm recebido destaque quanto à avaliação da forma de aporte no ambiente, principalmente aquático, bem como os efeitos que podem provocar. Até o momento, poucos estudos foram publicados sobre modelagem matemática aplicada aos processos difusivos de PIPT no ambiente, e também sobre suas formas predominantes em ambientes aquáticos, sedimentos e solos.

As espécies inorgânicas de selênio mais frequentes na maioria das matrizes ambientais são selenito $(\text{SeO}_3)^{2-}$ e selenato $(\text{SeO}_4)^{2-}$, e também as mais móveis no ambiente (MEHER et al., 2020; RIBEIRO et al., 2022). Uma diferença entre as duas é que o selenato sorve muito fracamente, enquanto selenito se liga fortemente à superfície dos óxidos metálicos.

O arsênio é extremamente tóxico. As espécies (III) e (V) predominam em ambientes aeróbicos. O As(III) é um ácido mole e forma complexos preferencialmente com óxidos e nitrogênio, enquanto o As(V) se comporta como um ácido duro, formando complexos com sulfetos (RAJU, 2022). A geoquímica do arsênio mostra que a conversão mútua e a solubilidade do arsênio no ambiente dependem de uma série de fatores, incluindo potencial redox (E_H), pH, conteúdo orgânico e bioatividade aquática. Tais condições, associadas ao estado de valência, afetam a mobilidade e a transformação de muitas espécies de arsênio no ambiente (ZHAO et al., 2021).

O cromo existe no ambiente principalmente sob as formas trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI). São quatro as espécies encontradas nos solos, duas trivalentes, Cr^{3+} e CrO_2^- , e duas hexavalentes, $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ e $(\text{CrO}_4)^{2-}$. A migração e a transformação entre as quatro formas diferentes são influenciadas principalmente pelo conteúdo orgânico, pH do solo e potencial redox. Cr(III) é mais estável que Cr(VI) e sob certas condições podem se inter-converter. A

toxicidade do crômio está relacionada ao estado de valência. O teor permitido de Cr(III) em água potável é $< 0,005 \text{ mg L}^{-1}$ (GEORGAKI; CHARALAMBOUS, 2022). No entanto, o Cr(VI) é cancerígeno, sendo 100 a 500 vezes mais tóxico que o Cr(III) (ZHANG et al., 2018).

De ocorrência natural no ambiente, o cobre pode ser encontrado em vários minerais. Sua concentração média na crosta terrestre é de 50 mg kg^{-1} . Em pequenas doses é um micronutriente essencial para as plantas. Entretanto, ele pode se acumular no ambiente, devido a processos antrópicos, se tornando tóxico se ingerido em concentrações acima de 10 mg dia^{-1} (COLLINS; KLEVAY, 2011). O cobre pode estar ligado a diferentes frações do solo, devido à troca de cátions, sorção ou precipitação. A estabilidade da maioria das formas de cobre é dependente do pH. O Cu(II) se caracteriza como uma espécie bastante lábil e biodisponível, enquanto formas mais estáveis não, pois tendem a se precipitar (MONTENEGRO et al., 2015).

Os contaminantes inorgânicos tendem a se mobilizar no meio por processos de sorção e difusão, podendo colocar em risco a biota e o ambiente. De especial interesse são os processos de difusão. Na difusão, uma massa é transportada de um lado do sistema para outro, por movimento molecular aleatório. O processo é influenciado pela natureza das espécies difusivas e pelas propriedades do meio na qual ocorre a difusão (GUTIÉRREZ et al., 2011). Alguns estudos têm sido publicados com resultados interessantes sobre a determinação de coeficientes de difusão para algumas espécies iônicas (ALDABA et al., 2010a; ALDABA et al., 2010b). No entanto, faltam estudos de difusão em argilominerais e solos, com objetivos de ampliar a compreensão sobre a mobilidade de íons de poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos.

Portanto, aqui se propõe o estudo da difusão dos elementos inorgânicos potencialmente tóxicos: selênio, crômio, cobre e arsênio em duas diferentes matrizes ambientais. O selênio no argilomineral bentonita e crômio, cobre e arsênio em dois diferentes tipos de solos, um de textura argilosa e outro de textura média. Para uma melhor organização, este estudo será apresentado em duas partes.

A parte 1 tratará do estudo da difusão de espécies móveis de selênio no mineral bentonita. Os objetivos dessa primeira parte foram: (i) determinar os coeficientes de difusão de selenito e selenato em bentonita e (ii) associar os coeficientes de difusão aos resultados obtidos em experimentos de especiação e extração sequencial, para melhor compreender a dinâmica do selênio em bentonita, uma vez que esse mineral tem sido largamente usado como barreira geológica para contenção de radioisótopos de selênio e outros poluentes (IDEMITSU et al., 2016; RIBEIRO et al., 2022; SUN et al., 2023).

A parte 2 abordará a avaliação do potencial poluidor das madeiras tratadas com cromo, cobre e arsênio (CCA). Os objetivos dessa segunda parte foram: (i) determinar os coeficientes de difusão das espécies Cr(VI), Cu(II) e As(V) para os dois tipos de solo e (ii) avaliar o perfil da difusão do CCA proveniente da madeira para os solos, um de textura argilosa e outro de textura média. O perfil da difusão e seus coeficientes auxiliam na interpretação de previsões sobre a poluição provocada por PIPT, como o Cr, Cu e As, provenientes da madeira tratada.

1 Revisão bibliográfica

1.1 Poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos

Poluentes inorgânicos são uma das principais classes de poluentes liberados pelas indústrias químicas e afins. Dentre esses, destacam-se os metais tóxicos, ácidos minerais, metais, compostos metálicos, sais inorgânicos, complexos metálicos, sulfatos, cianetos e oligoelementos, como o selênio (WASEWAR et al., 2020). Para serem considerados poluentes, os compostos devem apresentar concentrações superiores aos limites permitidos por lei, podendo ser biodegradáveis ou não e persistentes ou não no ambiente e, poluir águas naturais, causando efeitos perturbadores à saúde pública e também à flora e fauna aquáticas (WASEWAR et al., 2020). Alguns exemplos incluem compostos de arsênio e crômio. Os PIPT podem entrar no sistema corporal através da água, dos alimentos e do ar e causar problemas de saúde (SIDANA et al., 2020).

1.1.0.1 Selênio

O selênio (do grego selene, lua) foi descoberto pelo químico sueco Jöns Jacob Berzebius em 1817, em uma fábrica de ácido sulfúrico. Com número atômico 34 e massa atômica 79 u, localiza-se no quarto período e no grupo 16 da tabela periódica. É considerado um PIPT, devido ao aumento de sua introdução no ambiente, principalmente aquático. Pertencente à mesma família do enxofre, estes dois elementos apresentam algumas semelhanças físicas e químicas, como raio atômico, afinidade eletrônica, energia de ligação e potencial de ionização. No entanto, o preenchimento do nível 3d, confere ao selênio maior raio, elétrons mais firmemente ligados ao núcleo e maior dificuldade de oxidação ao estado mais elevado (6+) quando comparado ao enxofre (COZZOLINO, 2020).

Na crosta terrestre, o elemento está distribuído em quantidades heterogêneas em rochas, minerais, combustíveis fósseis e resíduos vulcânicos. Rochas vulcânicas, calcárias, de carvão e pirita apresentam maiores concentrações de selênio em relação às rochas basálticas e graníticas (COMINETTI; COZZOLINO, 2009). A contaminação por selênio pode ocorrer como resultado de ações humanas, como fundição de metais, mineração, usinas movidas a carvão, refinarias de petróleo e drenagem agrícola (ULLAH et al., 2023). Estima-se que cerca de 45 a 77% do

selênio existente na superfície terrestre seja proveniente dos oceanos e se deposita na terra por via úmida e seca, na forma dos gases dimetilseleneto e dimetilselenilsulfito produzidos sazonalmente por alguns fitoplânctons, conferindo às regiões litorâneas maior concentração de selênio em relação às demais regiões (COZZOLINO, 2020). Os solos são deficientes em Se em muitas regiões do mundo, com concentração abaixo de $0,125 \text{ mg kg}^{-1}$ como na Nova Zelândia, China e Escandinávia, ou apresentando Se na forma não prontamente disponível para as plantas, como no Reino Unido. Em algumas áreas como América do Norte, China e Irlanda há excesso de Se, superior a 3 mg kg^{-1} , levando a problemas ecológicos e doenças humanas (TOLU et al., 2014).

O selênio é encontrado nas formas orgânica e inorgânica no ambiente. Nas plantas, é assimilado pela via do enxofre, incorporado aos aminoácidos L-metionina, L-cisteína e L-cistina e convertido em formas orgânicas, como compostos metilados de baixo peso molecular – selenometionina, selênio-metilcisteína e selenocisteína (LI et al., 2023b). Grãos e leguminosas o armazenam preferencialmente na forma selenometionina, que é a principal precursora para a síntese da selenocisteína, a forma mais abundante, encontrada em produtos de origem animal (COMINETTI; COZZOLINO, 2009; COZZOLINO, 2020).

As formas inorgânicas são Se(II-) , Se(0) , Se(IV) e Se(VI) , dominadas pelas espécies selenito $[\text{H}_2\text{SeO}_3, (\text{HSeO}_3)^-, (\text{SeO}_3)^{2-}, \text{pK}_{a1}=2,46, \text{pK}_{a2}=7,3]$ e selenato $[\text{H}_2\text{SeO}_4, (\text{HSeO}_4)^-, (\text{SeO}_4)^{2-}, \text{pK}_a=1,7]$. As espécies de selenito $(\text{SeO}_3)^{2-}$ predominam em condições redutoras a ligeiramente oxidantes em pH próximo ao neutro, enquanto o selenato $(\text{SeO}_4)^{2-}$ prevalece em condições mais fortemente oxidantes e em pH mais elevado. A redução de Se (IV e VI) para espécies ricas em elétrons Se(II-) e Se(0) pode ocorrer tão lentamente que vários estados de oxidação podem coexistir na superfície sólida (HAN et al., 2013). O selenato Se(VI) é termodinamicamente estável sob condições oxidantes e adsorve muito fracamente, ou quase nada, em superfícies de óxidos metálicos, dependendo das condições de pH. Em contraste, o ânion selenito Se(IV) é estável sob condições ligeiramente não oxidantes e liga-se fortemente à superfície de óxidos metálicos. Um complexo de esfera interna estável pode facilmente ser formado entre os átomos de oxigênio do selenito e uma superfície óxida dos grupos hidróxido permutáveis (ROVIRA et al., 2008).

A essencialidade do selênio foi descoberta somente em 1957 por Schwars e Foltz (SCHWARZ; FOLTZ, 1957). Os compostos de selênio protegem as membranas celulares de danos oxidativos, catalisam reações de metabolismo intermediário e inibem a toxicidade de alguns elementos potencialmente tóxicos, como Cd, Pb, Ti, Hg e Sn. O selênio é componente de algumas enzimas

e proteínas com um papel antioxidante, podendo influenciar na produção de hormônios da tireoide, além de uma ação importante na absorção da vitamina E (BERTOLINO et al., 2006). Alguns estudos concluíram que o selênio pode reduzir a incidência de alguns tipos de câncer (HYMER; CARUSO, 2006). O consumo de menos de $40 \mu\text{g dia}^{-1}$ resulta em deficiência de selênio, enquanto níveis acima de $400 \mu\text{g dia}^{-1}$ são considerados tóxicos (HUANG et al., 2024).

Vinte e cinco (25) tipos de selenoproteínas já foram encontrados no corpo humano e a maioria apresenta a função antioxidante (ZHANG et al., 2022). O selênio é incorporado na forma de selenocisteína, no sítio ativo de diversas proteínas e pode ser encontrado de várias formas dentro de fluídos corporais humanos. Para fins nutricionais, o selênio pode ser encontrado principalmente em alimentos como a castanha-do-brasil e rim bovino. Carne bovina, frango, peixe e ovos, além de serem ricos em proteínas, também apresentam quantidades importantes de selênio e em muitos países são a principal fonte alimentar do mineral (COMINETTI; COZZOLINO, 2009). A principal forma de excreção é a urinária, quando a ingestão alimentar é adequada. Em níveis de ingestão um pouco mais elevados, o principal composto eliminado via urinária é um selenoaçúcar, o 1-metilseleno-N-acetil-D-galactosamina (COMINETTI; COZZOLINO, 2009). Em caso de ingestão excessiva, a excreção se dá pela urina, nas formas trimetiladas e pelo ar expirado pelos pulmões, principalmente na forma de dimetilselenito volátil, composto responsável pelo odor semelhante ao alho expelido pelas narinas. O selênio alimentar não absorvido é eliminado pelas fezes, juntamente com selênio presente nas secreções biliares, pancreáticas e intestinais (COMINETTI; COZZOLINO, 2009).

Considerado o mais tóxico dos elementos essenciais, o selênio em excesso pode resultar em selenose, que tem como principais sintomas: náusea, vômito, cansaço, irritabilidade, parestesias e queda intensa de cabelos. A toxicidade depende diretamente da espécie química presente. Como $(\text{SeO}_3)^{2-}$ e $(\text{SeO}_4)^{2-}$ são as espécies mais móveis e solúveis em águas naturais, são também consideradas as mais tóxicas, sendo o selenato muito mais tóxico que o selenito (LI et al., 2023b). Como o grau de toxicidade está associado à espécie, a especiação de selênio está se tornando cada vez mais importante, para a compreensão de seu comportamento e previsão de danos ambientais e à saúde.

O solo é um reservatório natural de elementos importantes para as plantas. A distribuição de selênio no solo depende de muitos fatores, que incluem a rocha mãe e as propriedades físicas e químicas do solo, como pH, matéria orgânica e topografia (ROZEWIC; BARTOSIEWICZ, 2021). Normalmente, regiões ricas em selênio ($\text{Se} \geq 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$) costumam apresentar

elevados teores de xisto preto, matéria orgânica e húmus, enquanto regiões arenosas e siltosas apresentam baixo teor de Se ($\text{Se} \geq 0,175 \text{ mg kg}^{-1}$) (ROZEWIC; BARTOSIEWICZ, 2021). Nos solos, a ocorrência de selênio se deve principalmente à erosão de rochas contendo selenitos e selenetos associados a minerais sulfetados e com frações de massa abaixo de 1 mg kg^{-1} . O selênio pode ser encontrado nos solos nas formas de selênio elementar, como sais de selenato e selenito férrico ou na forma orgânica. As formas selenito $(\text{SeO}_3)^{2-}$ e selenato $(\text{SeO}_4)^{2-}$ são comuns na maioria dos solos. Estas formas aniônicas são altamente solúveis, móveis, biodisponíveis e potencialmente tóxicas (MEHDI et al., 2013). As formas orgânicas provêm principalmente da decomposição de plantas que acumulam selênio. Solos alcalinos liberam mais selênio que solos ácidos, pois o selenito oxida e se transforma em selenato solúvel, que é facilmente assimilado pela planta. Por outro lado, em solos ácidos, o selenito está frequentemente ligado a hidróxidos de ferro, o que o torna altamente sorvido no solo (MEHDI et al., 2013). A distribuição de Se no solo varia globalmente, em uma faixa de 0,01 a 2,0 mg kg^{-1} . Países como Canadá, Irlanda e o ocidente dos EUA apresentam solos ricos em Se ($\geq 5,0 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto China, Finlândia e Nova Zelândia apresentam quantidades muito baixas ($< 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) (ROZEWIC; BARTOSIEWICZ, 2021). Além das fontes naturais, o selênio pode ser introduzido por fontes antrópicas no solo, como a combustão de carvão (ROZEWIC; BARTOSIEWICZ, 2021).

1.1.0.2 PIPT provenientes do conservante de madeira: arsenato de cobre cromatado (CCA)

O conservante de madeira, arsenato de cobre cromatado (CCA), também conhecido como Celcure, tem sido utilizado desde a década de 70, devido à sua eficiência em prolongar a vida útil de madeiras expostas ao tempo (ALAM et al., 2023). Quando aplicado à madeira, em tratamento sob pressão, o cromo provoca a precipitação de cobre e arsênio e reage com a madeira, tornando os produtos praticamente insolúveis. A reação de fixação desencadeada pelo cromo mantém o arsênio como agente inseticida e o cobre como agente fungicida, totalmente aderidos às estruturas celulares (HOPP et al., 2008). Alguns estudos têm demonstrado que os compostos do CCA estão sujeitos à lixiviação quando a madeira tratada é exposta às condições ambientais, concentrando os elementos Cr, Cu e As no solo, em torno das estruturas da madeira. Além disso, deve ser considerada a contaminação do solo por tais elementos, decorrente dos derramamentos acidentais, vazamentos e gotejamento de madeira recém-tratada quando transportadas ao local de estocagem (KIM et al., 2007; KALLEN et al., 2020). Estudos realizados para descrever o comportamento dos elementos potencialmente

tóxicos a partir da madeira tratada quando aplicada ao solo, têm demonstrado que os três elementos (Cr, Cu e As) apresentam lixiviação em concentrações maiores que as permitidas pela legislação (KIM et al., 2007; MERCER; FROSTICK, 2012; KIM et al., 2020). Devido aos possíveis impactos ambientais gerados pela madeira tratada com CCA, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e outras agências reguladoras atuantes em países como Canadá, Suécia e Dinamarca, proibiram desde 2003 o uso de madeira tratada com CCA em áreas residenciais e locais de uso humano contínuo, como playgrounds e decks (TOWNSEND et al., 2005; HOPP et al., 2008; FERRARINI et al., 2012). No entanto, no Brasil não há proibição ou restrição para o uso de madeira tratada com CCA, possivelmente devido à falta de estudos científicos sobre os impactos ambientais do CCA.

Novas gerações de biocidas têm sido desenvolvidas e utilizadas em alguns países, como alternativa ao CCA (CHRISTOFORO et al., 2022; VANI et al., 2022). O estudo da contaminação ambiental decorrente do uso do CCA, bem como a compreensão de sua dinâmica e comportamento e as possibilidades de biorremediação exigem conhecimento e consideração sobre as possíveis espécies de Cr, Cu e As presentes ou formadas nas matrizes ambientais.

O cromo é o 24º elemento mais abundante da crosta terrestre, a uma concentração de aproximadamente 100 mg kg^{-1} . Seus estados de oxidação variam de 2- a 6+. No entanto, apenas os estados 3+ e 6+ são estáveis sob condições ambientais. O Cr(VI) é muito mais tóxico e móvel que o Cr(III), considerado relativamente atóxico, insolúvel e necessário na dieta, pois atua no metabolismo de lipídios, açúcares e proteínas. O Cr(III) existe na forma de quelatos insolúveis ou precipitados de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{Cr}(\text{OH})_5]^{2-}$, enquanto o Cr(VI) prevalece sob a forma de $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $(\text{HCrO}_4)^-$ e $(\text{Cr}_7\text{O}_7)^{2-}$ (EL-NAGGAR et al., 2022).

A existência de cromo em solos e na água pode ser resultado de atividades antrópicas, industriais ou agrícolas, ou de processos naturais, como o intemperismo de rochas ultramáficas (LILLI et al., 2015). As espécies de cromo encontradas na solução do solo dependem de fatores como a natureza da fonte poluidora e condições do meio, como pH, potencial redox, quantidade de carbono orgânico, presença de minerais, natureza da fase sorvida e composição da solução do solo (WARE., 2013). A oxidação de Cr(III) a Cr(VI) representa um significativo risco ambiental, pois uma espécie relativamente atóxica pode se transformar em outra tóxica. O Cr(VI) é a espécie mais estável termodinamicamente sob condições oxidantes (alto potencial redox) e a uma faixa de pH entre 2 e 14 (WARE., 2013). A exposição aguda ou crônica a Cr(VI) pode irritar a pele, os pulmões e o trato gastrointestinal e causar perfuração no

septo nasal e carcinoma pulmonar (WARE., 2013). Óxidos de manganês, oxidantes naturais de Cr(III), fazem parte da composição química dos solos e se acumulam normalmente na superfície de argilas, caracterizando-as como materiais de elevado potencial redox. Durante a conversão de espécies, a sorção de Cr(III) por óxidos de manganês é provavelmente o primeiro passo na sua oxidação (WARE., 2013).

O cobre é um metal pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, caracterizado por excelente condutividade elétrica. Seu símbolo e nome vêm do latim *cuprum*, que significa "da ilha de Chipre", uma das primeiras fontes de minério de cobre. Na natureza, pode ser encontrado tanto em rochas basálticas, no estado metálico, quanto em minérios, como sulfetos, arsenietos, cloretos e carbonatos, nos estados de oxidação 1+ e 2+. Também pode ser introduzido no ambiente por atividades antrópicas, principalmente agrícolas e industriais, aumentando sua concentração e toxicidade (FACCO et al., 2023). A forma química assumida e, conseqüentemente, a biodisponibilidade, dependem de fatores ambientais como pH, potencial redox (E_H), tipo de solo ou sedimento, dureza da água e conteúdo orgânico. A variabilidade de tais fatores no ambiente pode fornecer condições para deficiência ou toxicidade de cobre.

Fatores como concentração, mobilidade e biodisponibilidade no ambiente são controlados por processos como complexação, precipitação e sorção, envolvendo o Cu(II) e as condições ambientais, modificando a dinâmica do cobre. Na complexação, os dois principais complexantes são os íons hidroxila (OH^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Os complexos inorgânicos predominantes de cobre incluem produtos de hidrólise de Cu^0 , $(\text{CuOH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ e íons complexos de carbonato básico CuCO_3 , $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. A precipitação dos minerais de cobre é determinada pela concentração dos íons envolvidos, como Cu^{2+} e OH^- na formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e pela constante do produto de solubilidade ($K_{ps} \text{Cu}(\text{OH})_2 = 10^{-19}$). Carbonatos e sulfetos contribuem para a retenção e acumulação de cobre em sedimentos. Na sorção, diferentes minerais argilosos apresentam diferentes capacidades de sorção de cobre, proporcionais às suas capacidades de troca catiônica (CTC) e à presença ou não de argilominerais, como caulinita, illita e montmorilonita. A matéria orgânica é considerada o componente mais importante no processo de sorção do cobre em solos (FLEMMING; TREVORS, 1989).

O cobre apresenta diversas funções biológicas, como a catálise na formação da hemoglobina. Embora seja um elemento essencial para diversas funções biológicas, concentrações acima do limite permitido o tornam tóxico para a biota. Como exemplo, o excesso de cobre no ambiente pode prejudicar diversos microrganismos ao interagir com suas proteínas, enzimas e ácidos nucleicos ou, ainda, inibir a fotossíntese realizada por algas. Com concentração

média na crosta terrestre de 50 mg kg^{-1} , o cobre é considerado tóxico se consumido em concentrações acima de 10 mg dia^{-1} (COLLINS; KLEVAY, 2011). Diante da ocorrência e propriedades do cobre, o monitoramento e a especiação são importantes para compreender o seu comportamento no ambiente.

O arsênio ocupa a vigésima posição na lista dos elementos mais abundantes da crosta terrestre. É um metaloide utilizado para diversos fins, tais como agentes medicinais, pesticidas, semicondutores e pigmentos. No entanto, seus compostos são extremamente tóxicos, capazes de afetar quase todos os sistemas do corpo humano – cardíaco, hematológico, gastrointestinal, neurológico, pulmonar, renal e cutâneo, causando vários tipos de câncer e morte em casos de exposição aguda ou crônica. Tais características impõem séria preocupação mundial sobre a saúde humana e ambiental quanto à contaminação por arsênio (ARDINI et al., 2020).

Espécies de arsênio podem ser encontradas em diversos estados de oxidação, $3-$, 0 , $3+$ e $5+$, na forma de arsenitos, arsenatos, ácido metilarsênico, ácido dimetilarsínico, arsina, ácidos arseniosos (H_3AsO_3 , H_3AsO_3^- , $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$), ácidos arsênicos (H_3AsO_4 , H_3AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$), entre outros (RAJU, 2022). De maneira geral, os compostos contendo As(III) são mais tóxicos do que os de As(V), e espécies inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas. Nas espécies orgânicas, a toxicidade geralmente diminui com o aumento do grau de metilação, indicando um papel de desintoxicação para metabólitos metilados como o ácido metilarsênico (MA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), embora apresentem certo grau de carcinogenicidade (ARDINI et al., 2020). Algumas formas orgânicas são consideradas não tóxicas, como a arsenobetaína e a arsenocolina (ARDINI et al., 2020).

Presente em mais de 300 minerais, a distribuição das espécies de arsênio no ambiente depende de vários fatores geológicos, biológicos e antropológicos. Em particular, o arsênio está presente nas rochas como constituinte de compostos inorgânicos, principalmente como arsenopirita, em uma concentração média de poucos mg kg^{-1} . Devido aos processos de intemperismo das rochas, oxianions inorgânicos, como arsenito e arseniato, são as espécies dominantes em águas naturais (ARDINI et al., 2020).

No ambiente, espécies de arsênio podem ser absorvidas pela biota e acumuladas ou biotransformadas, dependendo do habitat e do táxon. Organismos terrestres normalmente têm baixos níveis de arsênio, geralmente inorgânico, enquanto organismos marinhos tendem a acumulá-lo em seus tecidos e órgãos, resultando em altas concentrações, até dezenas de mg kg^{-1} (ARDINI et al., 2020).

O comportamento, a dinâmica e as transformações biogeoquímicas de uma espécie química

dependem não só de suas propriedades físicas e químicas, mas também da composição do meio no qual está inserida. Fatores como a presença e a quantidade de matéria orgânica ou minerais afetam drasticamente propriedades do meio tais como pH, E_H , capacidade de troca catiônica e potencial de sorção (ZHAO et al., 2021), interferindo na dinâmica da espécie química. Portanto, conhecendo a toxicidade e os malefícios causados pela contaminação por arsênio, seu monitoramento e controle ambiental são fundamentais.

1.2 Argilominerais – bentonita

Na tentativa de reparar os efeitos da devastação antrópica sobre o ambiente, minerais como zeólitas, bentonitas e vermiculitas, vêm sendo utilizados como materiais em processos de sorção e difusão. Dentre esses minerais, as bentonitas têm destaque devido a suas composições químicas e mineralógicas, além da abundância na crosta terrestre. Bentonita é um mineral constituído essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, argilas do tipo 2:1, constituídas por duas folhas de tetraedro de silício, envolvendo uma folha de octaedro de alumínio. Diversos estudos têm sido publicados nos últimos anos sobre sua aplicabilidade em tratamento de efluentes industriais e domésticos (KAMINSKA, 2018), como barreiras geológicas de contenção para radionuclídeos (LI et al., 2023a), em estudos do comportamento de sorção e difusão de íons de interesse ambiental (SUN et al., 2023; CUI et al., 2023), entre outros.

A fração argila representa partículas do solo com diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$, com denominação argilomineral para estrutura formada por octaedros de alumínio e tetraedros de silício. Diversos materiais podem ser classificados como argilominerais: silicatos lamelares de magnésio e alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). As argilas se diferenciam de acordo com o arranjo de camadas tetraédricas e octaédricas. As camadas tetraédricas são constituídas por óxidos, com composição TO_4 , ($\text{T}=\text{Si}^{4+}$, Al^{3+}) e as camadas octaédricas por óxidos do tipo XO_6 ($\text{X}=\text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} , Fe^{2+}). Em argilas do tipo 1:1, uma camada de tetraedro é unida a uma de octaedro por forças intermoleculares de Van der Waals, forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. O tipo mais comum e abundante de argila com arranjo 1:1 é a caulinita (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Em argilas do tipo 2:1, denominadas esmectitas, uma camada de octaedros é envolvida por duas de tetraedros, unidas por forças intermoleculares. A Figura 1 ilustra a estrutura de uma esmectita. Nas

esmectitas, as substituições atômicas que ocorrem nos sítios tetraédricos ou octaédricos resultam em camadas carregadas negativamente. As cargas negativas são compensadas por cátions trocáveis fracamente ligados nos espaços interlamelares. O inchamento de uma argila ocorre pela hidratação desses cátions (LAVRENTYEVA et al., 2012; BAILEY et al., 2015).

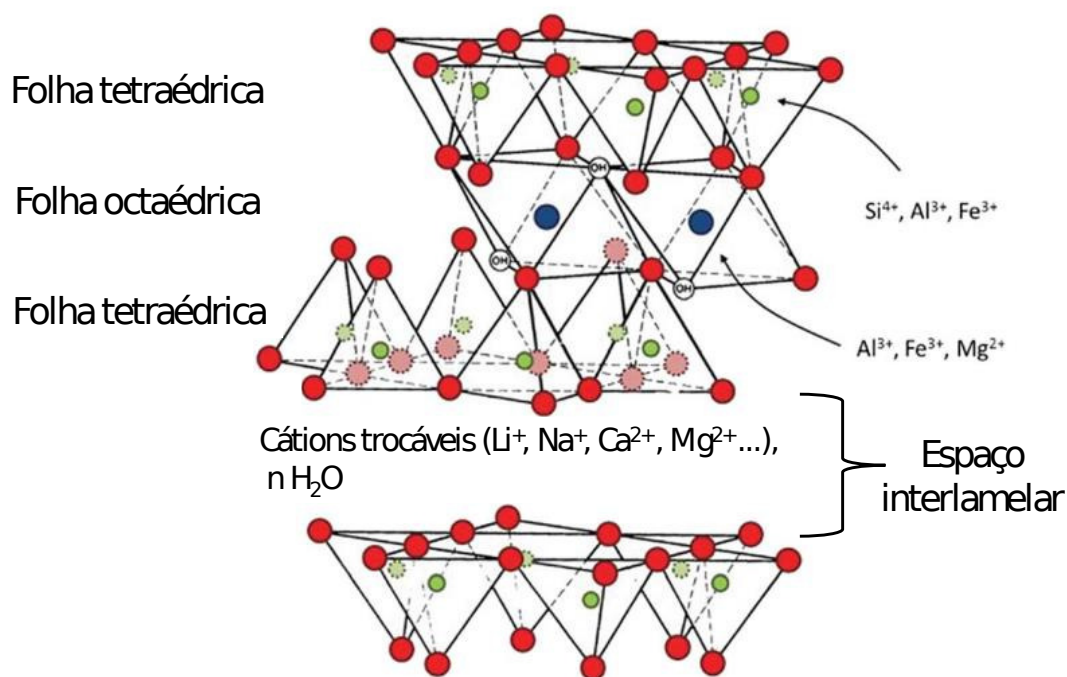


Figura 1 – Diagrama esquemático geral de argila do tipo esmectita, 2:1, na qual a unidade básica é formada por duas folhas tetraédricas envolvendo uma octaédrica. FONTE: (BAILEY et al., 2015)

A diversidade de esmectitas se deve à substituição de Al e Mg nas camadas octaédricas e ou de Si nas camadas tetraédricas. Dentre as esmectitas destaca-se a montmorilonita, argilomineral encontrado frequentemente em bentonitas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente por argilominerais esmectíticos variando de 55 a 70%, independente de sua origem ou ocorrência. O termo bentonita veio de Fort Benton, cidade dos Estados Unidos, onde a argila foi encontrada pela primeira vez (SILVA; FERREIRA, 2008). No Brasil, as reservas de bentonita se concentram nos estados da Paraíba e do Paraná (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Bentonitas podem ser classificadas como sódicas ou cálcicas, dependendo do principal íon interlamelar. As sódicas possuem maior potencial de inchamento do que as cálcicas, sorvendo água pelas esferas de hidratação de cátions interlamelares, processo no qual a distância interplanar basal (d001) se expande em torno de 9,5 Å. De forma geral, as bentonitas citadas

na literatura apresentam mais de 75% de óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , além da presença de outros óxidos em menores proporções, como TiO_2 , MnO , Na_2O , CaO , MgO , K_2O , dependendo da origem geológica (SILVA, 2011).

As esmectitas têm sido objeto de muitos estudos envolvendo sorção e difusão por apresentar alta capacidade de troca iônica e de expansão, e elevada área superficial, visando uma melhor compreensão dos processos ambientais em solos e águas (GUTIÉRREZ et al., 2011; WU et al., 2023). De especial interesse são os processos de difusão de algumas espécies químicas ainda pouco estudadas através de argilomonerais. Alguns estudos têm sido publicados com resultados bastante interessantes sobre a determinação de coeficientes de difusão para diversas espécies iônicas, como radioestrôncio, radioselênio e rênio Re(VII) (ALDABA et al., 2010a; ALDABA et al., 2015; FENG et al., 2023). Diversos estudos têm sido publicados envolvendo processos sortivos (MOCKOVČIAKOVÁ et al., 2010; CHEN et al., 2015; PHILIPP et al., 2019). GUO et al. (2023), compararam a adsorção de vários contaminantes em nove tipos de bentonitas modificadas e verificaram que moléculas de surfactante inseridas no espaço interlamelar da montmorilonita aumentaram o espaçamento do substrato, alterando as propriedades estruturais da bentonita de hidrofílica para hidrofóbica e aumentando a sorção de contaminantes orgânicos. Além disso, a combinação com um polímero rico em hidroxilas e carboxilas permitiu formar uma estrutura de reticulação tridimensional espacial na superfície da bentonita, proporcionando mais locais de adsorção para íons de metais pesados. Os resultados relacionados à sorção de poluentes em argilominerais colaboram com a compreensão dos processos de difusão.

1.3 Difusão

A difusão pode ser definida como o processo no qual constituintes iônicos ou moleculares são transportados através de um meio, sob a influência de sua atividade cinética na direção do gradiente de concentração. Na difusão, substâncias químicas fluem de um local de alta concentração para um de baixa concentração e a quantidade de fluxo de massa depende do gradiente de concentração químico, que se altera com o tempo, até atingir um valor constante, denominado “estado estacionário” (NAIM, 2004). A descrição matemática da difusão se baseia nas leis de Fick, que necessitam ser modificadas para aplicação em meios porosos, como argilominerais e solos, nos quais o processo de difusão é influenciado pela natureza das espécies difusivas e pelas propriedades do meio poroso (GUTIÉRREZ et al., 2011; ALDABA

et al., 2010a).

Alguns fatores como porosidade do meio, grau de saturação, tortuosidade e constritividade afetam os processos difusivos. A difusão é diretamente proporcional aos valores de porosidade do meio ε e do grau de saturação relativa (RS), que se define como a fração de espaço vazio ocupado pela água. A tortuosidade (τ) é um parâmetro que descreve a natureza não-reta dos poros do meio a partir da razão entre o comprimento do fluxo e o caminho reto (ALDABA et al., 2010a; ALDABA et al., 2010b). Um aumento na tortuosidade, aumenta a distância na qual a diferença de concentração é aplicada e, portanto, reduz o fluxo de massa difusivo em relação ao que seria verificado na ausência de um meio poroso (SHACKELFORD; MOORE, 2013).

Em solos, a difusão química é muito mais lenta do que em solução livre, devido ao efeito de porosidade, especialmente em solos mais argilosos, nos quais a permeabilidade é menor com porosidades e canais tortuosos (NAIM, 2004). Uma redução adicional da difusividade acontece em argilominerais, uma vez que as partículas são sorvidas à superfície carregada negativamente (NAIM, 2004). O fator constritividade pode ser definido como os efeitos do estreitamento e alargamento dos poros. Um poro linear possui um fator de constritividade igual a 1. Se o poro se estreita, esse fator se torna menor do que 1, e se o poro se alarga, se torna maior do que 1. Meios inertes porosos têm fatores de constritividade ligeiramente menores do que 1 (TOURNASSAT; APPELO, 2011). A constritividade pode ser alterada pela densidade de massa seca. Densidades elevadas provocam uma diminuição na porosidade interpartículas e uma mudança na constritividade com o estreitamento dos poros (CADINI; ZIO, 2013), e conseqüente variação na difusão.

O coeficiente de difusão é um valor que representa a facilidade com a qual uma substância em particular se move em um determinado meio. Dados sobre o coeficiente de difusão são obtidos experimentalmente. Vários métodos de difusão têm sido relatados, incluindo colunas ou tubos, reservatórios, entre outros (ALONSO et al., 2011; YANG et al., 2011; GUTIÉRREZ et al., 2008). O de fonte planar instantâneo, é um método no qual um filtro de papel marcado com um traçador é colocado entre dois tabletes de argila compactada em um anel cilíndrico de aço inoxidável. O coeficiente de difusão aparente (D_a) é obtido analisando o perfil de concentração do traçador nas amostras ao final do experimento (GUTIÉRREZ et al., 2011). Na difusão em tubo capilar, um tubo preenchido com material compactado e com uma das extremidades fechada é imerso numa solução contendo as espécies a serem difundidas (BIAN et al., 2023). No método de fonte planar são usadas seringas de polipropileno recheadas com

um material sorvente saturado com água. Um contaminante é adicionado no meio do sistema ou na extremidade e com o passar do tempo, ocorre a difusão das espécies químicas ao longo do material sorvente, descrita pelas leis de Fick (ALDABA et al., 2010a; GUTIÉRREZ et al., 2011).

1.4 Descrição matemática dos processos difusivos

Segundo Aldaba et al. (2010b), a primeira lei de Fick assume a forma da Eq. (1.1):

$$J = \frac{\varepsilon Dw}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} = De \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.1)$$

na qual J ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) é o fluxo de massa, ε (adimensional) a porosidade total da amostra, Dw ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão de um soluto em uma diluição infinita em água a 25°C , τ (adimensional) a tortuosidade, C (kg m^{-3}) a concentração de soluto na fase líquida do solo, x (m) a direção de transporte de uma dimensão e De ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão efetivo. Aldaba et al. (2010b) obtiveram o parâmetro porosidade total a partir dos parâmetros de empacotamento dos solos Eq. (1.2):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (1.2)$$

na qual ρ_1 ($\text{kg}_{\text{solo}} \text{m}^{-3}_{\text{solo}}$) é a densidade de empacotamento, obtida pela Eq. 1.3. Trata-se de um parâmetro operacional, obtido diretamente a partir da massa do sólido seco introduzido no tubo difusivo, em relação ao seu volume ocupado. Seu valor varia de acordo com as propriedades do sólido e a habilidade de empacotar o tubo difusivo. O parâmetro ρ_1 afeta diretamente a porosidade, a água contida no interior dos poros, o coeficiente de distribuição e conseqüentemente o mecanismo de difusão. Schaefer et al. (1995) e Sato et al. (1992) descrevem, a Eq. (1.3) para a determinação de ρ_1 :

$$\rho_1 = \frac{M_1 - M_2}{V}, \quad (1.3)$$

na qual M_1 corresponde à massa do tubo empacotado, M_2 à massa do tubo vazio e V ao volume do tubo difusivo.

A variável ρ_2 ($\text{kg}_{\text{solo}} \text{m}^{-3}_{\text{solo}}$), é a densidade efetiva do sólido sem poros (densidade de partículas, obtida por análise físico-química do material e descrita em materiais e métodos).

Um aumento no ρ_1 implica na redução da porosidade eficaz no caminho da difusão (ALDABA et al., 2010b). Gutiérrez et al. (2004) atribuíram a rápida diminuição na ε com o aumento da densidade de empacotamento da bentonita (ρ_1), devido à exclusão de ânions em poros menores e à proximidade de partículas carregadas negativamente.

A porosidade e a tortuosidade estão relacionadas na Eq. (1.4):

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1}}{RS^{\frac{2}{3}}}, \quad (1.4)$$

na qual RS é a saturação relativa do material, fator adimensional, calculado por Aldaba et al. (2010a), a partir do fator de umidade do solo, FU ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{soloseco}}$), na Eq. (1.5):

$$RS = \frac{FU}{\varepsilon} \rho_1, \quad (1.5)$$

O FU é totalmente dependente da capacidade máxima de umidade (CMU), definida como a quantidade de água remanescente no solo após secagem do excesso de umidade drenada a partir dos seus poros (SOULIS et al., 2011). Se a difusão for acompanhada de processos de sorção, a segunda lei de Fick deve ser considerada. A Eq. (1.6), para a difusão em uma dimensão, é escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{De}{\varepsilon Rf} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = Da \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1.6)$$

sendo t o tempo (s), Rf (adimensional) o fator de atraso no transporte do soluto, expressando a taxa relativa de transporte de um soluto não sorvido em relação a um soluto sujeito a processos de sorção reversíveis e Da ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão aparente, que considera implicitamente o atraso do soluto em relação ao sólido (ALDABA et al., 2010a). O fator de atraso (Rf) pode ser definido a partir da Eq. (1.7):

$$Rf = 1 + \frac{Kd\rho_1}{\varepsilon RS}, \quad (1.7)$$

Segundo Aldaba et al. (2010b), se a sorção é levada em consideração, o fator de atraso pode estar relacionado com o coeficiente de distribuição de sólido-líquido, Kd ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$). O Kd representa a relação do soluto entre as fases sólida e líquida da amostra em equilíbrio. O Kd pode ser calculado pela Eq. (1.8) (WU et al., 2014):

$$Kd = \frac{(C_i - C_f) V}{C_f m}, \quad (1.8)$$

na qual C_i é a concentração do elemento na solução inicial, antes da sorção, C_f a concentração do elemento medida no final, m (kg) a massa do sólido e V (m^3) o volume da solução.

Alguns estudos difusivos consideram a constritividade (δ), parâmetro que corresponde ao raio mínimo do poro preenchido com líquido. Quando a difusão iônica ocorre numa única fase, como a líquida, podemos considerar a Eq. (1.9):

$$De = Q_1 D_1^0, \quad (1.9)$$

na qual De é o coeficiente de difusão efetivo ($\text{L}^2 \text{T}^{-1}$), D_1^0 o coeficiente de difusão através da fase líquida pura ($\text{L}^2 \text{T}^{-1}$) e Q_1 a constante de proporcionalidade (adimensional), diretamente proporcional a fatores que influenciam diretamente a difusão, Eq. (1.10):

$$Q_1 \alpha \frac{\varepsilon S}{\delta \tau}, \quad (1.10)$$

na qual, ε é a porosidade do material, δ a constritividade dos poros cheios de líquido, τ a tortuosidade através da fase líquida e S a umidade contida nos poros médios (SCHAEFER et al., 1995).

Na prática, Da pode ser obtido a partir de dados experimentais de difusão. A Eq. (1.11), descrita por Crank (1975), pode ser utilizada:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dat}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dat}\right), \quad (1.11)$$

na qual $C(x, t)$ é a concentração da espécie de interesse, M a massa por unidade de área (mg m^{-2}), x (m) a distância em relação ao ponto central, e t (s) o tempo da difusão. A Figura 2 ilustra distribuições típicas em três tempos diferentes; os perfis difusivos são ajustados a partir de dados de concentração das espécies em função do espaço percorrido.

Compreender o fenômeno da difusão dos PIPT no ambiente é de suma importância para prever seus potenciais de contaminação em um determinado meio. A determinação do coeficiente de difusão possibilita calcular a velocidade de contaminação de uma espécie química no meio.

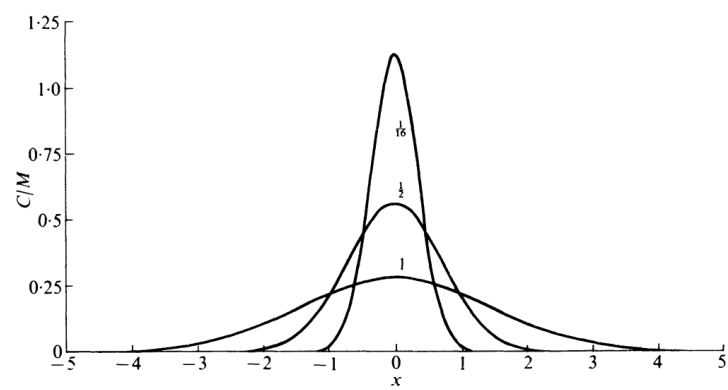


Figura 2 – Curvas de concentração *vs* distância aplicando o método de fonte planar para a condução dos experimentos de difusão. Os números nas curvas se referem aos valores de Da (CRANK, 1975).

Parte I

Emprego de modelagem matemática na
especiação de selênio em bentonita

RESUMO

A bentonita é um mineral largamente utilizado como barreira geológica na contenção de resíduos perigosos, como os radioisótopos de selênio. Bentonita foi aplicada em estudos de difusão das duas principais espécies de selênio encontradas no ambiente: selenito, Se(IV) e selenato, Se(VI). O método de fonte planar foi utilizado para determinar os coeficientes de difusão aparente e efetivo de Se(IV) e Se(VI) em bentonita. Experimentos paralelos, de extração sequencial e análise por espectrometria de absorção atômica hifenada com gerador de hidretos, contribuíram para a compreensão dos fenômenos ocorridos durante a difusão.

As espécies Se(IV) e Se(VI) foram extraídas das amostras de bentonita contaminada, em cinco frações: Fração I – Se solúvel, Fração II – Se trocável, Fração III – Se ligado a óxidos de Fe/Mn, Fração IV – Se ligado a matéria orgânica e Fração V – Se residual. Para a geração de hidretos foram utilizados HCl 1,5 mol L⁻¹ (37,0%) a uma vazão de 12 mL min⁻¹ e borohidreto de sódio 3,0% (m/v) (99,0%) em 0,5% NaOH (99,0%) a uma vazão de 0,5 mL min⁻¹. Os coeficientes de difusão aparente foram maiores para Se(VI), $\sim 10^{-11}$ m² s⁻¹, do que para Se(IV), $\sim 10^{-12}$ m² s⁻¹. Resultados da extração sequencial e dos coeficientes de distribuição justificaram a maior mobilidade do Se(VI) em relação ao Se(IV). O aumento no potencial redox da solução de bentonita e Se(IV), de 448 para 511 mV, pode estar associado à oxidação do selenito em um processo de interconversão. As diferenças nos coeficientes de difusão foram associadas a diferentes espécies de selênio. Este estudo demonstrou que as aplicações de barreiras geológicas merecem atenção em relação à mobilização de espécies de selênio. Interconversões podem mobilizar o selênio uma vez que espécies reduzidas podem ser oxidadas, tornando-se mais móveis e aumentando a contaminação ambiental.

Palavras-chave: difusão, poluentes inorgânicos potencialmente tóxicos, selenito, selenato, extração sequencial, especiação

ABSTRACT

Bentonite is a mineral widely used as a geological barrier in containing hazardous waste, such as selenium radioisotopes. The mineral was used in diffusion studies of the two main selenium species in the environment: selenite, Se(IV), and selenate, Se(VI). The planar source method was applied to determine the apparent and effective diffusion coefficients of Se(IV) and Se(VI) in bentonite. Parallel experiments of sequential extraction and Hydride Generation - Atomic Absorption Spectroscopy analyses contributed to the understanding the diffusion process. Se(IV) and Se(VI) species were extracted in five fractions from the contaminated bentonite: F I - soluble selenium, F II - exchangeable selenium, F III - selenium bound to Fe/Mn oxides, F IV - selenium bound to organic matter and F V - residual selenium. For hydride generation HCl 1.5 mol L⁻¹ (37.0%) was used in a flow of 12 mL min⁻¹ and 3.0% (m/v) sodium borohydride (99.0%) in 0.5% NaOH (99.0%) at a flow of 0.5 mL min⁻¹. The apparent diffusion coefficients were higher for Se(VI), in the order of 10⁻¹¹ m² s⁻¹, than for Se(IV), 10⁻¹² m² s⁻¹. Sequential extraction results and the distribution coefficients justified the greater mobility of Se(VI) concerning Se(IV). The increase in the redox potential of the bentonite and Se(IV) suspension, from 448 to 511 mV, may be associated with the oxidation of selenite in an interconversion process. Differences in the diffusion coefficients were associated with different selenium species. This study demonstrated that the applications of geological barriers deserve attention concerning the mobilization of selenium species. Interconversions can mobilize selenium since reduced species can be oxidized, becoming more mobile and increasing environmental contamination.

Keywords: diffusion, inorganic pollutants potentially toxic, selenite, selenate, sequential extraction, speciation

2 Introdução

O selênio pode ser encontrado naturalmente como metalóide, liberado por atividades de intemperismo natural da crosta terrestre. A contaminação por Se também pode ocorrer como resultado de ações antrópicas, como fundição de metais, mineração, usinas movidas a carvão, refinarias de petróleo e atividade agrícola (ULLAH et al., 2023). Além disso, reatores de fissão nuclear tem gerado isótopos de selênio que dominam o risco radiológico a longo prazo (IIDA et al., 2011). A mobilidade do selênio é controlada pela interação entre as espécies presentes e as fases minerais do ambiente. Devido às cargas superficiais negativas, sabe-se que as espécies aniônicas têm baixa sorção em superfícies minerais como argilas, carbonatos e sulfatos (CURTI et al., 2013). Processos de sorção e difusão podem ocorrer, dependendo das condições de pH e potencial redox.

Os estados de oxidação do selênio variam de 2- a 6+ (SAVOYE et al., 2021). Selênio elementar Se(0) e os minerais à base de selenetos metálicos como FeSe₂ são estáveis e pouco solúveis em ambientes que apresentam baixo potencial redox (BEAUWENS et al., 2005). A disponibilidade e mobilidade do selênio dependem das reações geoquímicas e das espécies de selênio envolvidas. Se(IV) e Se(VI) nas formas de selenito [(SeO₃)²⁻] e selenato [(SeO₄)²⁻], respectivamente, são as espécies aniônicas mais solúveis e móveis e, portanto, disponíveis no ambiente.

Diferentes espécies de selênio costumam ser estáveis eletroquimicamente, a depender do pH e do potencial redox do meio. No entanto, interconversões podem ocorrer devido ao equilíbrio termodinâmico no ambiente. De maneira geral, selenito e selenato são estáveis em águas naturais. No entanto, essas espécies podem ser oxidadas ou reduzidas em superfícies minerais como por exemplo, bentonita, de composição complexa e rica em óxidos e hidróxidos. O Se(IV) apresenta alta adsorção em montmorilonita, que é rica em óxidos, como os de Fe-Mn, o que favorece sua oxidação e a predominância do selenato nessas condições, fortemente oxidantes. A bentonita tem sido muito empregada como material de aterro para resíduos radioativos de alto nível (HLW), devido à sua alta capacidade de troca de cátions, baixa permeabilidade e bom efeito de vedação (IDEMITSU et al., 2016; WANG et al., 2016). Composta por esmectitas e impurezas como quartzo, feldspato, calcita, ilita, clorita e piritita, a montmorilonita é um tipo de esmectita primária da bentonita, do tipo 2:1, que expande em contato com a água. O inchaço confere baixa condutividade hidráulica e boa mobilidade de solutos iônicos ao

material, permitindo a difusão através dos poros e dos espaços interlamelares (TOURNASSAT; APPELO, 2011; LAVRENTYEVA et al., 2012; LEROY et al., 2015). A bentonita mais comum no Brasil é a policatiônica, cujas principais reservas estão no Estado da Paraíba. Os depósitos de bentonita têm sido intensamente estudados e utilizados em aplicações tecnológicas desde o início dos anos 1960 (OLIVEIRA et al., 2016). No entanto, até onde sabemos, nenhum estudo foi realizado sobre difusão e mobilização de espécies de selênio em bentonita brasileira.

Na difusão, as substâncias químicas fluem de um meio de alta para baixa concentração. O processo é afetado pela sorção e exclusão de espécies aniônicas na superfície do material (KONG et al., 2021). A difusão é descrita pelas leis de Fick, que devem ser modificadas para meios porosos, como argilas, devido à natureza dos processos difusivos de diferentes espécies (GUTIÉRREZ et al., 2011). Vários estudos já avaliaram o comportamento difusivo e a interação de espécies de Se em barreiras geológicas construídas com argilominerais. De acordo com Beauwens et al. (2005), o coeficiente de difusão aparente para selenato variou de $1,7 \times 10^{-11}$ a $6,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ em experimentos de eletromigração envolvendo Boom Clay. Para entender os mecanismos de interação entre selênio e pirita, Curti et al. (2013) estudaram a distribuição de Se(IV) e Se(VI) e os processos cinéticos redox relacionados. No estudo de Idemitsu et al. (2016) sobre a difusão do selenito em bentonita purificada para evitar a influência de impurezas, foi observado um decréscimo nos valores dos coeficientes de difusão em função do aumento da densidade seca. Outro estudo demonstrou que a sorção de selenito depende do pH das fases sólidas, como ilita, pirita e esmectita (WANG et al., 2016).

O Se(IV) forma complexos de esfera interna com minerais amorfos de óxido de Al e Fe em pH baixo e complexos de esfera externa em pH mais elevado, sendo menos sorvido por tais óxidos. Complexação de esfera externa é caracterizada por interações mais eletrostáticas entre as espécies de interesse e a superfície, enquanto a complexação de esfera interna é caracterizada por interações mais covalentes (STRAWN, 2021). Ambientes ácidos favorecem a associação com hidróxidos de ferro, dificultando a mobilidade do selenito, enquanto ambientes mais alcalinos oxidam Se(IV) a Se(VI), facilitando o transporte e a assimilação pelas plantas. De acordo com Beauwens et al. (2005), acredita-se que a redução de selenato em sedimentos seja um processo lento na ausência de bactérias redutoras. Curti et al. (2013) mostraram que Se(IV) e Se(VI) podem ser reduzidos na superfície da pirita, provavelmente devido à presença de sulfeto de hidrogênio. Aldaba et al. (2015) usaram gaussianas duplas para determinar o coeficiente de difusão aparente para radioselenito e radioselenato, por deconvolução. Eles encontraram coeficientes de difusão aparente na faixa de 10^{-13} a 10^{-12} para selenito e de

10^{-11} a 10^{-10} para selenato, em diferentes tipos de solos.

É importante observar que quando o selênio é liberado no ambiente, a ciclagem geoquímica tem consequências significativas no destino da espécie. No entanto, pouco se sabe sobre a correlação entre especiação e difusão de íons selênio em bentonita. Considerando a hipótese de que as espécies de selênio se movem de diferentes maneiras em argilominerais, o objetivo deste estudo foi determinar os coeficientes de difusão de selenito e selenato em bentonita brasileira e avaliar a eficiência do argilomineral em aplicações tecnológicas, como barreiras geológicas para contenção de selênio no ambiente.

3 Material e métodos

3.1 Preparação da amostra

A bentonita brasileira, cedida pela empresa Aligra Ltda, foi seca em estufa a 40°C por 48 h, peneirada em peneira de 250 mesh (0,062 mm) (ABNT, ASTM 230), armazenada em dessecador e posteriormente caracterizada.

3.2 Propriedades Físicas e Químicas

A área superficial específica da bentonita foi determinada por BET (BRUNAUER et al., 1938) e o raio e volume pela técnica BJH (BARRETT et al., 1951). As amostras de bentonita foram secas a 110°C durante 21 h e analisadas sob atmosfera de nitrogênio a 77 K (NOVA 1200e Quantachrome), no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. A bentonita também foi caracterizada quanto a capacidade de troca catiônica (CTC), densidade efetiva (sem espaço dos poros) (ρ_2), pH em água e no ponto de carga zero (pH_{pcz}), teor de carbono orgânico (CO), capacidade máxima de umidade (CMU) e teores de areia, silte e argila (análise granulométrica). As análises físicas e químicas de solos foram realizadas no Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Física e Química de solos.

3.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC) total

A CTC total determina o total de cargas negativas que uma amostra pode adsorver. Seu valor é estimado pela soma das bases trocáveis (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+), presentes na amostra + (H^+ e Al^{3+}). Esta análise foi realizada em três partes: (i) a um Erlenmeyer de 250,0 mL foram transferidos 7,50 g de bentonita e 150,0 mL de solução de KCl 1,0 mol L⁻¹. O sistema foi fechado com uma rolha de borracha, agitado manualmente várias vezes ao dia e deixado em repouso durante uma noite. Uma alíquota de 50,0 mL do sobrenadante foi transferida para um erlenmeyer de 200 mL para determinação da concentração dos íons $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ por titulação complexométrica com EDTA 0,0125 mol L⁻¹ e indicador negro de eriocromo e calcon; (ii) a um erlenmeyer de 200 mL foram transferidos 10,0 g de bentonita e 100,0 mL

da solução de ácido clorídrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O Sistema foi fechado com rolha de borracha e agitado com movimentos circulares, várias vezes ao dia e deixado em repouso durante uma noite. O extrato foi filtrado e a concentração de Na^+ e de K^+ na amostra foi determinada por fotometria de chamas; (iii) para a determinação da concentração de H^+ e de Al^{3+} , 5,0 g de bentonita foram adicionados a 75,0 mL de solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). A mistura foi agitada durante 10 min em mesa agitadora (NOVATECNICA) a 200 rpm e deixada em repouso durante uma noite. A um Erlenmeyer de 125 mL foram transferidos 25,0 mL da solução sobrenadante, adicionadas três gotas da solução de fenolftaleína e a amostra foi titulada com solução padronizada de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, até o ponto de viragem (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017).

3.2.2 Densidade de partículas (ρ_2)

A densidade de partículas (ρ_2) está relacionada ao volume efetivamente ocupado por matéria sólida, desconsiderando a porosidade. Uma amostra de bentonita ($\approx 20 \text{ g}$) foi seca em estufa a 105°C até peso constante, esfriada em dessecador, pesada e transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL. O volume do balão foi aferido com etanol, agitando bem para eliminar as bolhas de ar que se formam. O volume de etanol utilizado para completar o balão com a amostra foi anotado. A densidade foi obtida pela razão entre a massa de bentonita seca e a diferença entre volume total do balão (50 mL) e volume de etanol utilizado (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017). O valor da densidade de empacotamento (ρ_1) foi obtido diretamente no tubo difusivo, a partir da relação entre a massa de bentonita seca e seu volume ocupado no tubo difusivo, conforme a Eq. (1.3), descrita no item 1.3.

3.2.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH da amostra de bentonita foi medido utilizando um potenciômetro (MARCONI-PA200) e um eletrodo de vidro imerso em suspensão solo:líquido, na proporção 1:2,5. A suspensão foi agitada com bastão de vidro, por aproximadamente 60 s e, após repouso de aproximadamente 60 min, foi realizada a medição potenciométrica (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017).

3.2.4 Ponto da carga zero (PCZ)

O PCZ foi obtido a partir da titulação potenciométrica da bentonita em diferentes forças iônicas. Três curvas de titulação potenciométrica foram preparadas. A 45 béqueres de 50,0 mL foram acrescentados 4,0 g de bentonita e os mesmos foram divididos em três séries contendo 15 béqueres. Aos béqueres da primeira série foram acrescentados 10,0 mL da solução de KCl 0,20 mol L⁻¹; aos da segunda série, 10 mL da solução de KCl 0,02 mol L⁻¹; e aos da terceira série, 10,0 mL da solução de KCl 0,004 mol L⁻¹. A todos os béqueres foram adicionadas soluções de HCl ou KOH e água, para completar o volume para 20,0 mL, conforme a Tabela 1. O béquer do meio (08) foi usado como controle, recebendo somente a solução de KCl e água. Os béqueres foram agitados ocasionalmente e deixados em repouso durante 24 h. A seguir, o pH do sobrenadante foi determinado em todos os béqueres. A adsorção de H⁺ e de OH⁻ adicionados foi calculada subtraindo o pH de cada béquer do pH determinado nos brancos correspondentes. O ponto de intersecção das curvas é o valor do pH_{pcz} (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017).

Tabela 1 – Esquema de preparo das soluções para determinação do PCZ

Frasco	Solução	Volume da solução (mL)	Volume de água (mL)
1	HCl 0,1 mol L ⁻¹	3,0	7,0
2	HCl 0,1 mol L ⁻¹	2,5	7,5
3	HCl 0,1 mol L ⁻¹	2,0	8,0
4	HCl 0,1 mol L ⁻¹	1,5	8,5
5	HCl 0,1 mol L ⁻¹	1,0	9,0
6	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,5	9,5
7	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,25	9,75
8			10
9	KOH 0,1 mol L ⁻¹	0,25	9,75
10	KOH 0,1 mol L ⁻¹	0,5	9,5
11	KOH 0,1 mol L ⁻¹	1,0	9,0
12	KOH 0,1 mol L ⁻¹	1,5	8,5
13	KOH 0,1 mol L ⁻¹	2,0	8,0
14	KOH 0,1 mol L ⁻¹	2,5	7,5
15	KOH 0,1 mol L ⁻¹	3,0	7,0

3.2.5 Carbono Orgânico

Para quantificação do carbono orgânico nas amostras de bentonita seguiu-se o método Walkley-Black. A 0,5 g de amostra foram adicionados 10,0 mL de solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,6667 mol L⁻¹. A amostra foi levada à chapa aquecedora até fervura branda e visualização da cor amarelo-castanha. Após esfriar, foram adicionados 80,0

mL de água destilada, 2,0 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador difenilamina 1%. A suspensão foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal hexaidratado $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O cálculo seguiu a Equação 3.1 (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017):

$$C_{ORG} = \frac{0,003V_d(40 - V_a)40/V_b10}{m}, \quad (3.1)$$

na qual C_{org} é a concentração de carbono orgânico no solo em g kg^{-1} , V_d o volume total da solução de dicromato de potássio adicionado na digestão da amostra em mL, V_a o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra em mL, V_b o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco aquecido em mL, o valor 0,003 corresponde ao miliequivalente da massa de carbono [massa atômica/(valência — 12/4)*1000], o valor 10 corresponde à transformação de % para g kg^{-1} , e m à massa da amostra de solo em g.

3.2.6 Capacidade máxima de umidade

Porta-amostras foram preparados utilizando anéis de PVC de 1,0 cm de altura e 6,0 cm de diâmetro, e telas de náilon de 0,25 mm foram coladas na parte inferior. Os porta-amostras foram preenchidos com bentonita e levados para saturar em bandeja contendo água desaerada durante 24 h. As amostras foram pesadas e levadas à mesa tensora de areia-caolin a 33 kPa durante 16 h. Após o equilíbrio, verificado pela ausência de saída de água no dreno, as amostras foram pesadas e levadas para secar a 105°C , até peso constante. Os resultados foram anotados. A capacidade máxima de umidade (CMU) foi determinada pela razão entre o volume de água contido na amostra após sair da mesa tensora e o volume do cilindro que continha a amostra, ambos em cm^3 (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017).

3.2.7 Análise granulométrica

A análise granulométrica determina as frações de areia, silte e argila presentes na amostra. Para a dispersão das amostras, 20,0 g de bentonita foram transferidos para uma proveta de 1,0 L, juntamente com 100,0 mL de água e 10,0 mL de NaOH mol L^{-1} , e o volume foi completado com água deionizada. A mistura foi agitada manual e vigorosamente, de tempos em tempos, durante 16 h. Para a determinação da fração argila foi utilizado o método da pipeta. A fração areia foi determinada por tamisação e por último foi calculada a fração de

silte, pela diferença de 100% e a porcentagem de argila mais areia (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017).

3.2.8 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX, PaNalytical X'Pert PRO MPD) foi realizada utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e 2θ variando de 5° a 80° a cada $0,03^\circ$. Os padrões de difração foram obtidos pelo software X'Pert HighScore e comparados com o padrão Wyoming Na-montmorillonite (SWy-2), do repositório de argilas da Sociedade de Argilominerais da Columbia, MO, EUA. A análise foi realizada na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Análises por Raios-X (LARX - DRX)/UEL.

3.2.9 Fluorescência de Raios-X

A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (Shimadzu, EDXRF-720) com tubo anódico de Rh e detector de Si(Li), usando os canais Ti-U e Na-Sc a 50 kV, $30 \mu\text{A}$, e tempo de excitação de 100 s em atmosfera de ar e colimador de 5 mm. A amostra de bentonita de 0,062 mm, homogeneizada e finamente dispersa foi transferida para um porta-amostra (SPEX Certiprep 3577 micro x-cell - Shimadzu), em uma quantidade suficiente para preencher o fundo do porta-amostra, constituído de filme de polipropileno (0,2mil 5uL thick, 2 7/8"x 300' - Shimadzu). A identificação de selênio em bentonita foi realizada por EDXRF, usando a linha de emissão $\text{K}\alpha$, devido à sua maior intensidade. A intensidade relativa (cps) é a razão entre a área total do pico (A), o tempo (s) e a corrente (μA). A análise foi realizada na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Análises por Raios-X (LARX - FRX)/UEL.

3.3 Determinação do coeficiente de distribuição – Kd

O coeficiente de distribuição (Kd) das espécies de selênio (Na_2SeO_3 e Na_2SeO_4 – Sigma-Aldrich St. Louis, MO, USA) em bentonita, foi determinado seguindo uma metodologia adaptada de Alonso et al. (2009) e Kim et al. (2012). Suspensões contendo 10,0 mL de solução de selenito e de selenato a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1,0 g de bentonita foram agitadas a 120 rpm

durante 48, 96 e 192 h e centrifugadas a $1376\times g$ por 10 min. O sobrenadante foi filtrado (0.22 μm -Chromafil[®] Xtra PET-20/25 membrane) e analisado por ICP-MS (Varian 820-MS, Palo Alto, CA, USA) usando o software ICP-MS Expert, versão v2.0 b87. As condições experimentais do ICP-MS adotadas para a quantificação de íons Se na determinação do Kd são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados do ICP-MS para a quantificação de íons selênio

Parâmetros instrumentais		Parâmetros de aquisição de dados	
Potencia de RF (kW)	1,4	Modo de medição	Salto do pico
Fluxo plasma argônio		Tempo de permanência	0,84 s
Nebulizador	0,21 L min ⁻¹	Digitalizações/replicações	10
Plasma	17 L min ⁻¹	Replicação de amostra	10
Taxa de captação de amostra	30 s	Isótopos	⁷⁸ Se, ⁸⁰ Se

As análises foram realizadas na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA)/UEL.

3.4 Determinação do potencial hidrogeniônico pH e potencial redox (E_H)

Para a determinação do potencial redox (E_H) e do pH, foram preparadas 3 suspensões contendo, separadamente, 25,0 g de bentonita e 25,0 mL das soluções aquosas de Se(IV) e Se(VI) a 100 mg L⁻¹ cada. Também foi preparada uma suspensão contendo 25,0 g de bentonita e 25,0 mL de água ultra pura. As suspensões foram monitoradas a cada 48 h, iniciando em t=0 e se estendendo durante 8 dias (t=0; 48; 96; 144; 192 h) a temperatura ambiente constante de 20°C (RABENHORST et al., 2007). As análises foram realizadas na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA)/UEL.

O potencial hidrogeniônico (pH) das suspensões de bentonita, utilizadas na determinação do potencial redox, foi medido utilizando eletrodo de vidro e potenciômetro (MARCONI-PA2000).

As medidas de potencial redox (E_H) foram realizadas utilizando eletrodo combinado de platina e Ag/AgCl (Digimed) e um potenciômetro (MARCONI-PA2000). A calibração e sensibilidade do eletrodo foi checada quanto à medida do E_H de uma solução padrão Zobell, preparada a partir de 7,4557 g de cloreto de potássio (KCl), 1,4080 g de hexacianoferrato (II) de potássio tri-hidratado [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$] e 1,0975 g de hexacianoferrato (III) de potássio

[$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$], diluída para 1000 mL em água ultrapura (NORDSTROM; WILDE, 2005). O tempo de estabilização para cada medida foi de aproximadamente 15 min.

3.5 Difusão

Para o experimento de difusão de selênio em bentonita foram utilizadas soluções sólidas (SS) de bentonita contaminadas com selenito e selenato. As soluções foram preparadas com a adição de 0,0438 g de Na_2SeO_3 em 4,9562 g de bentonita e 0,0239 g de Na_2SeO_4 em 4,9761 g de bentonita, obtendo-se uma massa total de 5,0 g para cada uma. As soluções sólidas foram homogeneizadas, saturadas com água e mantidas em repouso durante 48 h. As SS foram secas a 40°C e maceradas em grau de porcelana. O processo foi repetido até que a amostra atingisse total homogeneidade. A concentração de Se foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EDXRF-Rayny EDX720 - Shimadzu) no modo quantitativo, com colimador de 5 mm, atmosfera de ar, tempo de análise de 100 s, 50 kV e $30 \mu\text{A}$ de corrente, conforme método validado. As SS foram diluídas 10 vezes (9 g de bentonita pura + 1 g de bentonita contaminada). A SS diluída foi saturada com água, seca a 40°C até massa constante e homogeneizada para obter uma nova solução a 412 mg kg^{-1} e 226 mg kg^{-1} de Se(IV) e de Se(VI), respectivamente. As novas SS foram denominadas spiked.

Os experimentos de difusão foram realizados usando o método de fonte planar, adaptado de Aldaba et al. (2010a) e Gutiérrez et al. (2011). Duas seringas vazias de polipropileno de 5,00 mL de volume e 0,6 cm de raio interno foram preenchidas com bentonita pura e saturada com água até a CMU. A extremidade de cada seringa foi preenchida com 1,0 mm da SS spiked, a 412 mg kg^{-1} de Se(IV) e 226 mg kg^{-1} de Se(VI), separadamente. Pares de seringas de igual concentração foram conectados, de forma a manter o contaminante a ser difundido no meio. O sistema foi envolvido por Parafilm[®] e armazenado horizontalmente dentro de uma caixa fechada, a 20°C para evitar a entrada de luz e a perda de água, conforme mostra a Figura 3.

A porosidade de bentonitas difere significativamente quanto ao volume dos poros, porosidade total absoluta e distribuição de tamanho de poros (relação microporosidade/porosidade total), e de acordo com Wu et al. (2014), a porosidade total inclui todos os poros abertos e fechados. A porosidade e o coeficiente de difusão efetivo (De) diminuem com o aumento da densidade seca aparente (WU et al., 2018). Além disso, a densidade de empacotamento (ρ_1) varia de acordo com as propriedades do material, principalmente quantidade de MO e capacidade de empacotar amostras na densidade máxima (ALDABA et al., 2010a). Os experimentos



Figura 3 – Método de fonte planar: Duas seringas, preenchidas com bentonita, foram acopladas de forma a manter o contaminante na parte central, envoltas com Parafilm® e estocadas horizontalmente em uma caixa fechada a 20°C para prevenir a entrada de luz e perda de água

de difusão foram realizados em 100% CMU e a uma densidade de empacotamento de 1,65 g de Bent Saturada cm^{-3} , valor obtido manualmente a partir da relação entre a massa da bentonita e o volume ocupado pela mesma no tubo difusivo. Os experimentos foram realizados em duplicata, durante 48, 96 e 192 h, com difusão simétrica através da água intersticial, em ambas as porções de bentonita, ao longo da direção axial. Após a difusão, o conteúdo das seringas foi fatiado milimetricamente (≈ 3 mm de espessura). Cada fatia, correspondente a uma posição na seringa, foi pesada e seca a 40°C até peso constante. A saturação em água foi determinada por gravimetria. Todas as fatias foram secas, maceradas, homogeneizadas e analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. O método EDXRF foi aferido quanto às figuras de mérito: linearidade, coeficiente de determinação, limite de detecção, limite de quantificação, recuperação e distribuição aleatória de resíduos em torno de zero, para caracterizar a adequação do modelo (THOMPSON et al., 2002).

3.6 Especificação de Selênio

Para a especificação do selênio, a bentonita foi contaminada com Na_2SeO_3 e Na_2SeO_4 para produzir soluções sólidas (SS) em concentrações de 100 e 500 mg kg^{-1} de selênio. Seis amostras foram preparadas usando 0,2 g de bentonita saturada com 0,14 mL de água para atingir a capacidade máxima de umidade e contaminados individualmente com: [SS1] 20 $\mu\text{g Se(IV)}$; [SS2] 20 $\mu\text{g Se(VI)}$; [SS3] 10 $\mu\text{g Se(IV)}$ +10 $\mu\text{g Se(VI)}$; [SS4] 100 $\mu\text{g de Se(IV)}$; [SS5] 100 $\mu\text{g Se(VI)}$, e [SS6] 50 $\mu\text{g Se(IV)}$ +50 $\mu\text{g Se(VI)}$. As soluções sólidas foram preparadas em triplicata, conforme ilustra a Figura 4.

As amostras foram mantidas em temperatura ambiente por 96 h e posteriormente secas

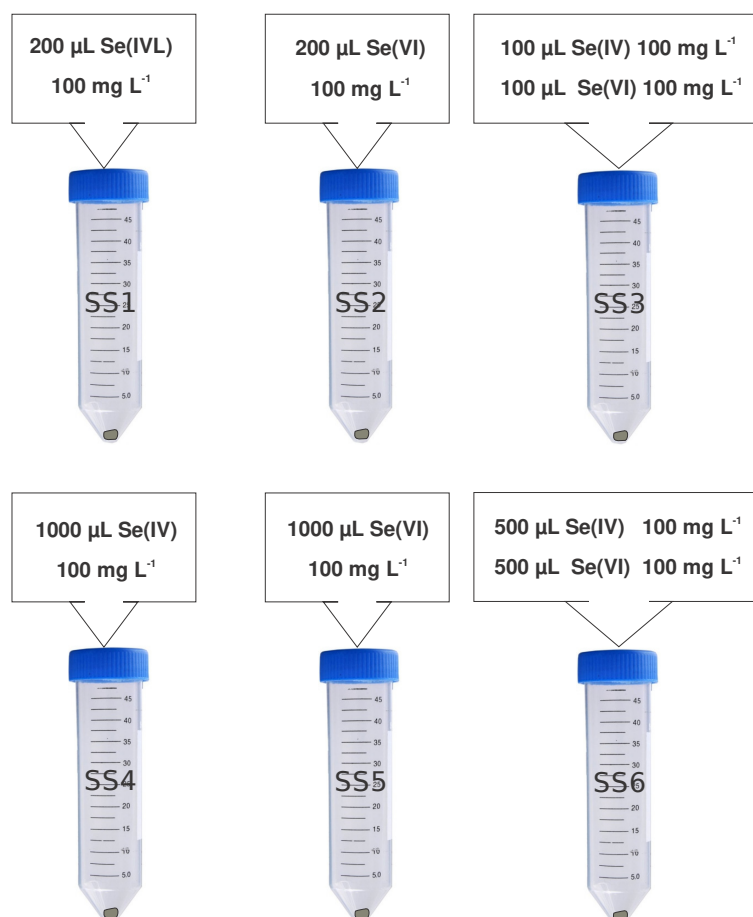


Figura 4 – Diagrama esquemático das soluções sólidas (SS). SS de selênio foram preparadas a 100 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1} . A cada tubo foram adicionados 0,2 g de bentonita, saturada com 0,14 mL de água ultra-pura. O conteúdo dos tubos foi contaminado individualmente com: [SS1] - 200 μL de solução aquosa de Se(IV) a 100 mg L^{-1} ; [SS2] - 200 μL de solução de Se(VI) a 100 mg L^{-1} ; [SS3] - 100 μL de solução de Se(IV) a 100 mg L^{-1} + 100 μL de solução de Se(VI) a 100 mg L^{-1} ; [SS4], [SS5] e [SS6] foram preparadas sob as mesmas condições, apenas mudando o volume total das soluções aquosas de selênio para 1000 μL

a 40°C , em estufa (Marconi MA035) até massa constante. Vale observar que as condições experimentais para especiação são diferentes das condições de determinação de E_H . Para auxiliar na avaliação da mobilidade, as espécies Se(IV) e Se(VI) foram extraídas das amostras de bentonita contaminada, em cinco frações: Fração I – Se solúvel, Fração II – Se trocável, Fração III – Se ligado a óxidos de Fe/Mn, Fração IV – Se ligado a matéria orgânica e Fração V – Se residual, conforme metodologia proposta por Wang et al. (2012). As soluções SS1 a SS6 foram submetidas às cinco etapas de extração. As Figuras 5 a 9 apresentam detalhadamente as etapas do procedimento de extração de cada uma das frações da bentonita.

3.6.1 Selênio solúvel (Fração 1)

Aos tubos Falcon contendo a bentonita contaminada (SS) foram adicionados 10 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão resultante foi agitada durante 1 h a temperatura ambiente, em mesa agitadora (NOVATECNICA) a 200 rpm. O material foi centrifugado (centrífuga MACRO IV) a 3700 rpm por 10 min e o sobrenadante foi armazenado a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ até a quantificação de Se foi realizada por AAS-HG. O resíduo sólido foi lavado com 10 mL de água ultrapura, centrifugado a 3700 rpm e conduzido à segunda etapa de extração – obtenção da Fração 2.

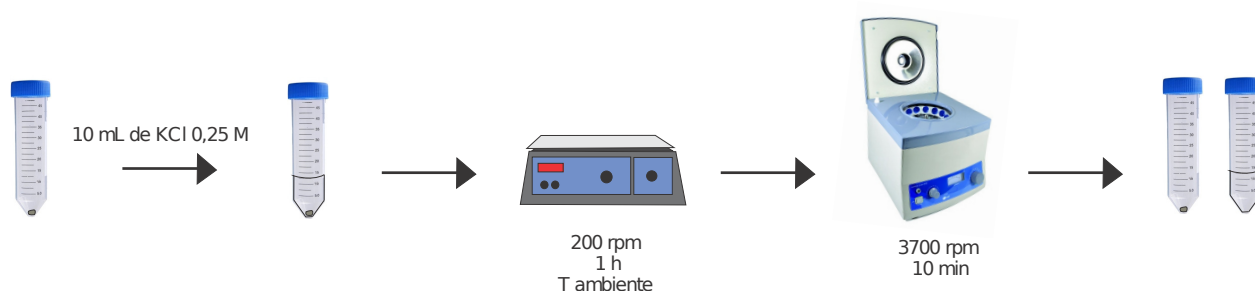


Figura 5 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 1. Cada tubo Falcon contendo 0,2 g de bentonita contaminada por selenito, selenato ou a mistura dos dois (Figura 4) foi submetido ao processo de extração sequencial (F1). Cada tubo recebeu um volume de 10,0 mL de solução de KCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi agitada durante 1 h a 200 rpm e centrifugada durante 10 min a 3700 rpm, para separação resíduo/sobrenadante

3.6.2 Selênio trocável (Fração 2)

Ao resíduo sólido obtido no final da primeira etapa foram adicionados 10,0 mL de solução de dihidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4) $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado a 5,0. A suspensão foi agitada a 200 rpm por 4 h. Todas as etapas, a partir da centrifugação até a lavagem do resíduo, foram conduzidas de forma idêntica à descrita para a Fração 1.

3.6.3 Selênio ligado a óxidos Fe/Mn (Fração 3)

O resíduo gerado na Fração 2 foi tratado com 10,0 mL de ácido clorídrico (HCl) $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecido em banho termostático a 90°C durante 1 h.

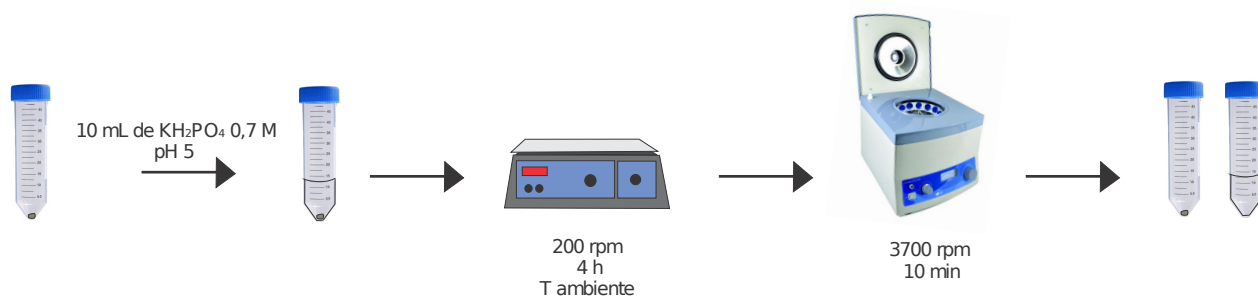


Figura 6 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 2. Ao resíduo obtido na primeira etapa da extração sequencial (F1), foram adicionados 10,0 mL de KH_2PO_4 0,7 mol L^{-1} . A suspensão foi agitada a 200 rpm durante 4 h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para a separação resíduo/sobrenadante

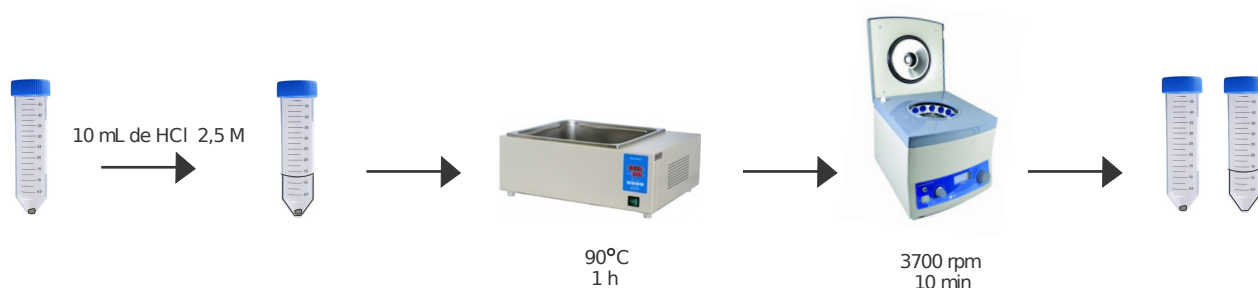


Figura 7 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 3. Ao resíduo da F2 foram adicionados 10,0 mL de HCl 2,5 mol L^{-1} . A suspensão foi aquecida a 90°C durante 1 h e centrifugada a 3700 rpm, durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante

3.6.4 Selênio ligado à fração orgânica (Fração 4)

Ao resíduo gerado na Fração 3 foram adicionados 8,0 mL de persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ + 2,0 mL de ácido nítrico (HNO_3). A suspensão foi aquecida a 95°C durante 3 h.



Figura 8 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 4. Ao resíduo da F3 foram adicionados 8,0 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ +2,0 mL de HNO_3 conc. A suspensão foi aquecida a 95°C durante 3 h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante

3.6.5 Selênio residual (Fração 5)

Ao resíduo gerado na Fração 4 foram adicionados 8,0 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) + 2,0 mL de água ultrapura. A suspensão foi mantida em banho termostático a 95°C , durante 2 h.



Figura 9 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial: Fração 5. Ao resíduo da F4 foram adicionados 8,0 mL de HNO_3 conc + 2,0 mL de H_2O . A suspensão foi aquecida a 95°C durante 2 h e centrifugada a 3700 rpm durante 10 min para separação resíduo/sobrenadante

Após a centrifugação, o sobrenadante foi reservado para posterior análise. Os sobrenadantes obtidos nas Frações 1, 2, 3, 4 e 5 tiveram seus volumes ajustados para 10,0 mL, foram filtrados com membrana de nylon de $0,22\ \mu\text{m}$ (Filtrilo) e analisados por espectrometria de absorção atômica (Shimadzu AA7000 AAS), hifenada com gerador de hidretos (Intralab VGA-76). O hidreto de selênio gerado é separado da fase líquida no separador gás-líquido, sendo transportado ao atomizador usando argônio ultra-puro como gás de arraste com vazão controlada (COELHO; BACCAN, 2004).

3.7 Quantificação de selenito e selenato por absorção atômica hifenada com gerador de hidretos

A quantificação de Se foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica (Shimadzu AA7000 AAS) equipado com lâmpada de deutério para correção da linha de fundo e lâmpada de cátodo oco de selênio (Luxan), conectado com um sistema gerador de hidretos (Intralab VGA-76) e uma bomba peristáltica (Middleton, Wi, USA). As condições de análise foram: rotação da bomba peristáltica de 6 RPM, fluxo de acetileno $2,0\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$, fluxo de argônio $60\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ e comprimento de onda de 196 nm. Para a geração de hidretos foram utilizados $\text{HCl}\ 1,5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ (37.0%, Panreac, Darmstadt, Germany) a uma vazão de 12 mL

min^{-1} e borohidreto de sódio 3,0% (m/v) (99,0%, Vetec, Rio de Janeiro - RJ, Brasil) em 0,5% NaOH (99,0%, Vetec, Rio de Janeiro - RJ, Brazil) a uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

A atomização dos hidretos foi realizada em um tubo de quartzo em formato de T (7,3 cm de tubo de entrada por 2,0 mm de diâmetro interno e 17,0 cm de comprimento por 1,4 cm de diâmetro interno).

A concentração de Se(IV) foi determinada diretamente nos extratos, antes e depois da redução. A redução do Se(VI) a Se(IV) foi realizada em banho termostático a 95°C , durante 20 min e em meio HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (1:1 extrato:HCl 12 mol L^{-1}) (WANG et al., 2012). A concentração de Se(VI) foi determinada pela diferença entre o selênio total e o Se(IV). Curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções de selenito e de selenato de sódio, submetidas ao processo de redução a 25, 250, 500, 750 e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram 6,83 e $22,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para Se(IV) e Se(VI), respectivamente, com $R^2 > 0.999$.

3.8 Tratamento de dados

Os dados obtidos nos experimentos de difusão foram utilizados na elaboração de modelos matemáticos usando MatLab 7.10.0TM (The Mathworks, Inc., 2010), `cftools` (ambiente interativo para ajuste de dados unidimensionais).

O ajuste dos coeficientes foi limitado a valores positivos com limite de confiança $\geq 95\%$ e calculado pelo método dos mínimos quadrados não lineares usando algoritmos de região de confiança.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da amostra

Os dados referentes à caracterização da bentonita são apresentados na Tabela 3. A área superficial específica, obtida pelo método BET, foi de $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 10). A bentonita pode ser classificada como um material mesoporoso devido a um tamanho de poro de $16,9 \text{ \AA}$, volume de poro de $0,145 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de $3,38 \text{ nm}$. (SING, 1982; ROUQUEROL et al., 2014). A capacidade de troca catiônica (CTC) de $71,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, está de acordo com a faixa encontrada na literatura (60 to $170 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) para bentonitas (ROLLINS; POOL, 1968; AHONEN et al., 2008; RIHAYAT et al., 2018). A densidade de partículas de $2,25 \text{ g cm}^{-3}$, está relacionada ao volume efetivamente ocupado por matéria sólida, desconsiderando a porosidade.

Tabela 3 – Parâmetros físicos e químicos da bentonita. ASE: área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$); r: raio médio dos poros (\AA); V: volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$); CTC: capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); ρ_2 : densidade efetiva (g cm^{-3}); ρ_1 : densidade de empacotamento; pH_{pcz} : pH no ponto de carga zero; pH_{H_2O} : pH em água; CMU: capacidade máxima de umidade ($\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O cm}^{-3}$ bentonita); dp: desvio padrão

ASE/BET	r	V	CTC \pm dp	$\rho_2\pm$ dp	$\rho_1\pm$ dp	pH_{pcz}	$\text{pH}_{H_2O}\pm$ dp	CMU \pm dp
109	16,9	0,145	71,7 \pm 0,1	2,25 \pm 0,04	0,96 \pm 0,02	6,97	7,5 \pm 0,1	0,42 \pm 0,04

Fatores como pH, tamanho de partículas, área superficial e quantidade de carbono orgânico podem influenciar na CTC. O pH_{pcz} de $6,97$ foi menor do que o pH em água $7,50\pm 0,10$. Cargas negativas predominam em superfícies cujo pH_{pcz} é menor do que o pH, favorecendo as trocas catiônicas. Além disso, cátions são sorvidos em detrimento de ânions, facilitando a difusão aniônica. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a bentonita em solução aquosa foi determinado pela interseção de curvas de pH em diferentes forças iônicas ($0,1$, $0,01$ e $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), aplicando o ajuste polinomial de terceiro grau no cftool (Interactive Environment for Fitting Curves to One-Dimensional Data) do Matlab 7.10.0 software, como apresentado na Figura 11.

A alta capacidade máxima de umidade (CMU) da bentonita, $0,42 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O cm}^{-3}$ de bentonita, permite que os íons se difundam no material. A análise textural da bentonita, obtida na análise granulométrica, mostrou predominância da fração argila com 59% argila,

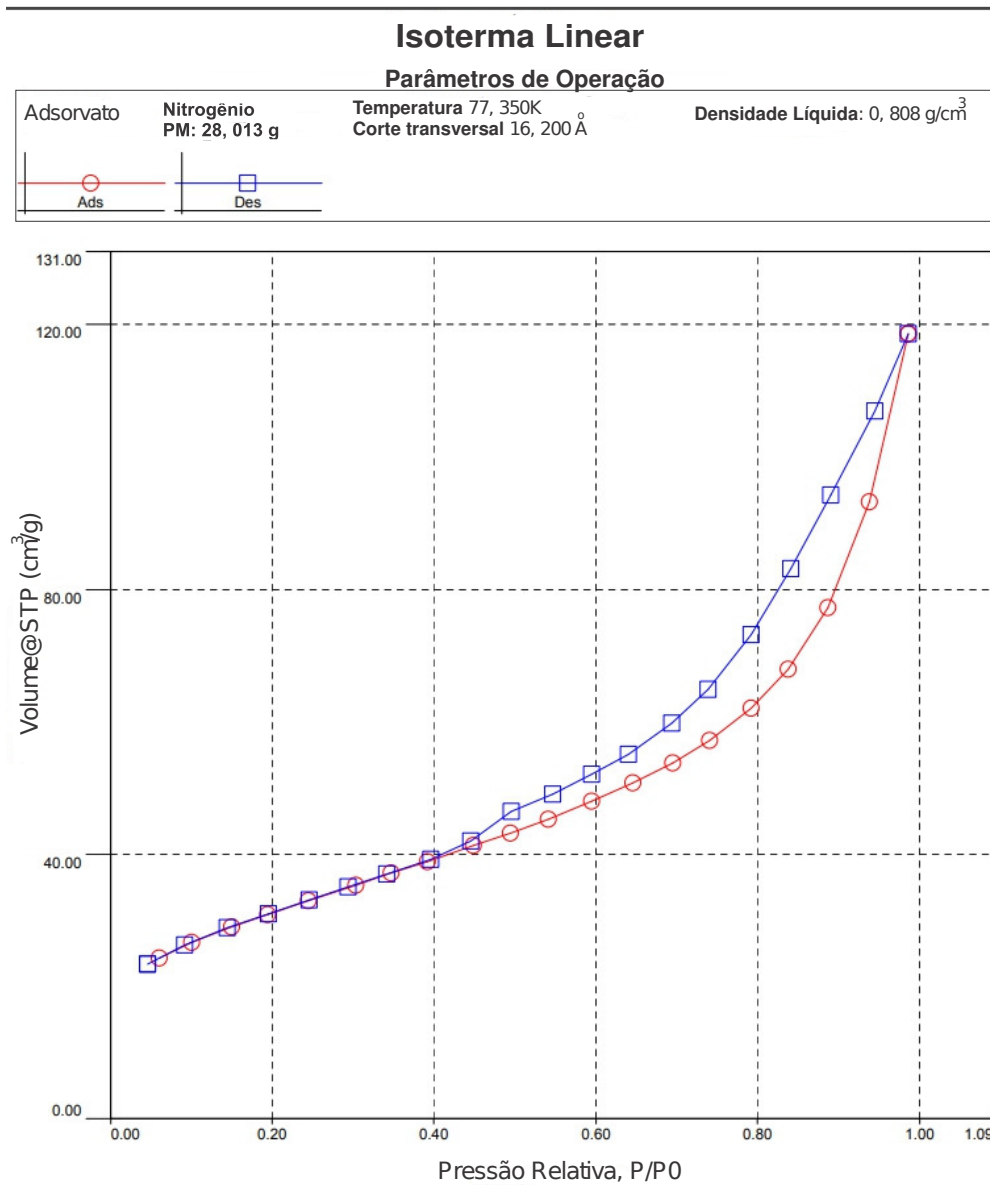


Figura 10 – BET: Isotermas de sorção-dessorção de nitrogênio na bentonita

20% silte, e 21% areia, o que favorece a retenção hídrica. A porosidade da amostra compactada de 0,573, valor obtido aplicando a Equação 1.2 e os dados da Tabela 3, está na faixa de porosidade encontrada para outras bentonitas (0,50 a 0,65) (KOZAKI et al., 1999; SAMPER et al., 2006; WU et al., 2014).

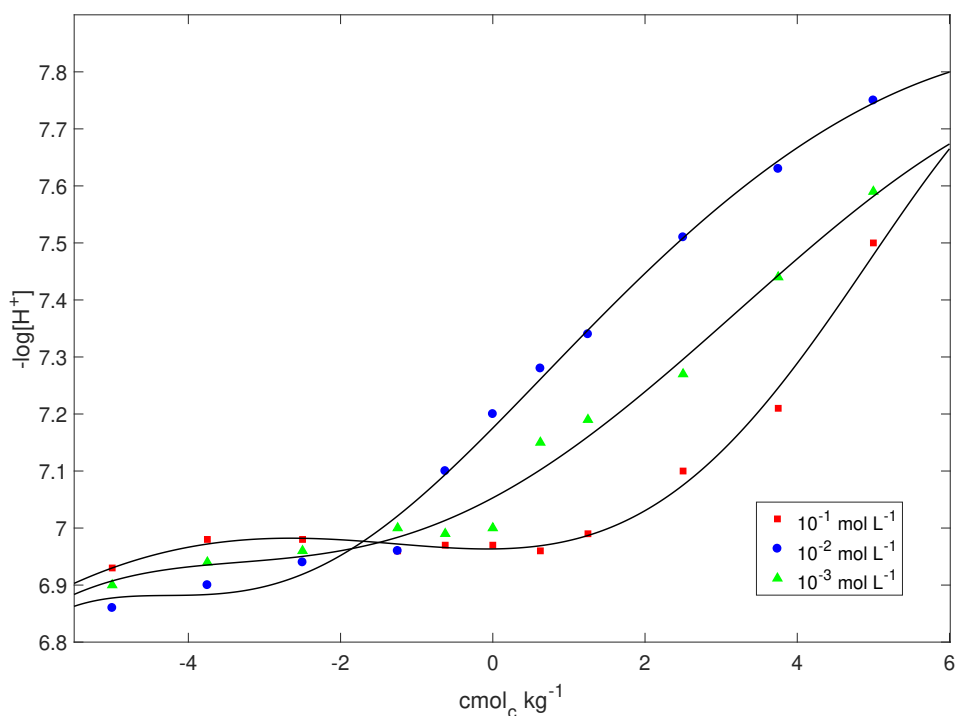


Figura 11 – Ponto de carga zero para a bentonita em três forças iônicas (0,1, 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ KCl) a partir de ajuste polinomial de terceiro grau

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da bentonita foi comparado com o difratograma do padrão SWy-2. As fases cristalinas encontradas foram montmorilonita (M), caolinita (K) e quartzo (Q), conforme apresentado na Figura 12. Picos de difração em 5,95°, 19,85°, 34,95°, 39,57°, and 62,01° referem-se a SWy-2, com um espaçamento basal de 15,0 Å. Picos a 19,85°, 34,95°, 39,57° e 62,01°, mostraram similaridade cristalina entre a bentonita e o padrão SWy-2 (Montmorilonita-15A). Além do quartzo (20,88°, 26,7°, 50,19°, 59,97 e 68,19°), picos a 12,38° e 24,97° indicaram a presença de caolinita na bentonita.

O espaçamento interlamelar, distância entre os baricentros de duas lamelas adjacentes (Figura 1), calculado para o padrão SWy-2 e para a bentonita foi 5,4 Å e 11,9 Å, respectivamente, considerando a espessura de 9,6 da camada para argilominerais 2:1. A composição em massa da bentonita, obtida por EDXRF é SiO₂(40,6%), Al₂O₃(22,8%), Fe₂O₃(20,9%), K₂O (6,78%), CaO (4,59%), TiO₂(1,66%), MgO (1,65%) e MnO₂ (0,35%).

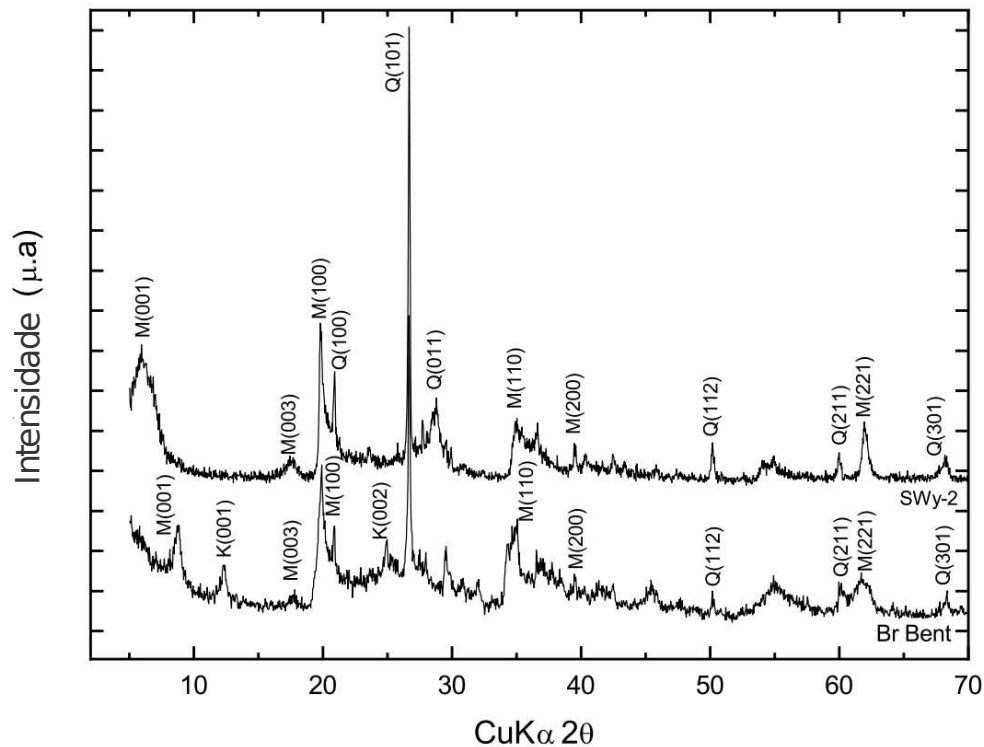


Figura 12 – Difratoograma de raio X do padrão SWy-2 e da bentonita. As letras maiúsculas indicam a fase cristalina do mineral (M montmorilonita, Q quartzo e K caolinita) e os números entre parênteses referem-se aos planos indexados. Picos a $5,015^\circ$, $19,85^\circ$, $35,895^\circ$ e $62,45^\circ$ representam reflexões de montmorilonita. Também foram encontrados caolinita ($12,43^\circ$) e quartzo ($21,19^\circ$, $26,89^\circ$, $50,14^\circ$ e $68,30^\circ$)

4.1.2 Fatores que influenciam diretamente na difusão: tortuosidade, saturação relativa, coeficiente de distribuição e fator de atraso

A tortuosidade (τ) foi obtida a partir da saturação relativa (SR) e da porosidade (ε) (SCHAEFER et al., 1995; ALDABA et al., 2010b). Um aumento na tortuosidade aumenta a distância do gradiente de concentração, diminuindo o fluxo de massa difusivo em comparação com um fluxo que ocorre na ausência de um meio poroso (SHACKELFORD; MOORE, 2013). A Tabela 3 apresenta os valores da τ , que variaram de 0,22 a 0,51, devido à irregularidade no tamanho dos poros — faixa que inclui os efeitos da difusão superficial. A τ em bentonita pode variar de 0,4 a 0,7, quando os efeitos superficiais são incluídos e de 2,0 a 4,023 quando tais efeitos não são incluídos (SATTERFIELD; SHERWOOD, 1963).

Além da tortuosidade na dupla camada difusa ser idêntica para cátions e ânions, acredita-se que existam outros caminhos de migração, nas intercamadas de argila e que ocorra uma difusão superficial dos íons sorvidos (APPELO et al., 2010). Propriedades como heterogeneidade, tortuosidade, constritividade e saturação relativa podem influenciar na difusão. Em condições

naturais esses fatores não são uniformes e a difusão iônica apresenta caminhos preferenciais com menor tortuosidade, maior porosidade e saturação de água. A taxa de SR manteve-se praticamente constante durante todo o experimento, não havendo perda de água por evaporação. Os valores de R_f foram obtidos a partir dos valores de K_d (Equação 1.7) e usados na correção dos valores de Da para De , aplicando a Equação 1.6, correspondente à segunda lei de Fick, pois a difusão ocorreu em um meio poroso. Os resultados estão apresentados na Tabela 4. Os valores médios de K_d a pH 7,5 foram $4,5 \times 10^{-2}$ e $2,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para Se(IV) e Se(VI), respectivamente, indicando uma maior retenção de Se(IV) na fase sólida. Resultados similares, $2,2 \times 10^{-2}$ e $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ a pH 8 e 11, respectivamente, foram obtidos por (TACHI et al., 2011), que demonstraram a influência do pH na determinação do coeficiente de distribuição de selenito em turfa.

Tabela 4 – Parâmetros que influenciam a difusão de Se(IV) e Se(VI). FU - Fator de Umidade ($\text{kg H}_2\text{O kg}^{-1}$ Bent Seca); SR- Saturação Relativa; τ - Tortuosidade; K_d - Coeficiente de distribuição ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$); R_f - fator de atraso; Resultados \pm desvio padrão

	FU	SR	τ	K_d	R_f
Se(IV)	$0,73 \pm 0,02$	$1,35 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,20$	$0,045 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$
Se(VI)	$0,66 \pm 0,05$	$1,23 \pm 0,09$	$0,51 \pm 0,05$	$0,0021 \pm 0,0001$	$1,00 \pm 0,01$

4.1.3 Potencial Redox

O potencial redox (E_H) para a bentonita saturada em água de 478 mV foi determinado pela Eq. (4.1):

$$E_H = E_{med} + E_{ref}, \quad (4.1)$$

sendo E_H o potencial da amostra em mV, E_{med} o potencial redox medido diretamente da suspensão, utilizando o eletrodo combinado Pt e Ag/AgCl e E_{ref} o potencial do eletrodo de referência, Ag/AgCl (KCl saturado) a uma dada temperatura. O valor de E_{Ref} para o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) a 20 °C é de 204 mV (RABENHORST et al., 2007). O valor do E_{Ref} deve ser considerado para que o E_H da amostra seja reportado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Valores positivos de E_H indicam condições oxidantes, enquanto valores negativos indicam condições redutoras (RABENHORST et al., 2007). A Tabela 5 indica os resultados de E_H em função do pH e os valores de χ^2 calculados.

Tabela 5 – Potencial redox (E_H) em mV e pH da bentonita em contato com água e das soluções aquosas de Se(IV) e Se(VI), considerando o período do contato em horas

		0 h	48 h	96 h	144 h	192 h	χ^2
Água	E_H	478	473	475	472	472	0,222
	pH	7,48	7,48	7,45	7,49	7,45	0,010
Se(IV)	E_H	448	500	511	523	511	36,3
	pH	7,65	7,45	7,47	7,49	7,49	0,016
Se(VI)	E_H	488	483	489	493	496	0.236
	pH	7,57	7,42	7,40	7,43	7,43	0,012

A dispersão dos dados referentes às medidas de E_H foi avaliada utilizando o teste estatístico Qui-Quadrado (χ^2), uma ferramenta utilizada para avaliar muitas classes de comparação, tais como testes de independência e testes de homogeneidade (CHEN; CHEN, 2011). Os valores foram calculados pela Eq. (4.2) (BEIGUELMAN, 1996):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^R \frac{(o_{ij} - e_{ij})^2}{e_{ij}}, \quad (4.2)$$

na qual o_{ij} é a frequência observada e e_{ij} é a frequência esperada.

O valor de χ^2 calculado é comparado a um valor tabelado, obtido teoricamente, considerando um nível de significância σ e um número de graus de liberdade ν , sendo $\nu = n - 1$ (CHEN; CHEN, 2011). Duas hipóteses devem ser consideradas: a hipótese nula, H_0 , quando as frequências observadas são iguais às frequências esperadas, e a hipótese alternativa, H_1 , quando as frequências observadas são diferentes das esperadas. Se χ^2 calculado $\geq \chi^2$ tabelado ($1 - \sigma, \nu$), rejeita-se H_0 e se χ^2 calculado for menor que χ^2 tabelado ($1 - \sigma, \nu$), aceita-se H_0 (BEIGUELMAN, 1996; CHEN; CHEN, 2011). O valor de χ^2 tabelado (0,95, 4), obtido na tabela de distribuição de Qui-quadrado, com $n = 5$ tempos de monitoramento e um nível de significância de 5%, foi de 0,711. No entanto, a solução aquosa de Se(IV) apresentou um valor de χ^2 calculado igual a 36,31. Como o χ^2 calculado foi maior que o tabelado, as frequências observadas não podem ser consideradas iguais às frequências esperadas, porque os valores de E_H variaram consideravelmente com o tempo.

A bentonita pura, por apresentar um potencial de oxidação positivo, pode oxidar algumas espécies que não se encontram no estado de oxidação mais estável, como é o caso do Se(IV). O aumento do potencial redox indica que as espécies de Se(IV) tendem a se oxidar a Se(VI), dependendo das condições do meio (Tabela 5). Kumar e Riyazuddin (2011) descrevem o Se(VI) como a espécie predominante em águas subterrâneas e relacionam o aumento de E_H com a mobilização de selênio do solo para as águas subterrâneas. Por outro lado, em

um experimento que avaliou a sorção de Se em pirita natural, o selênio apresentou uma tendência a sofrer redução de espécies (CURTI et al., 2013). No entanto, Beauwens et al. (2005) observaram que Se(IV) e Se(VI) são frequentemente encontrados em equilíbrio redox e podem coexistir, dependendo do E_H e do pH do meio. A presença das duas espécies em condições naturais se deve a processos de sorção de superfície ou ainda, à coexistência de selenito e selenato no padrão de Se(IV), devido à oxidação incompleta do selenito durante a execução dos experimentos.

A presença de MnO_2 (0,35%) e Fe_2O_3 (20,9%), associados à capacidade máxima de retenção de água, justifica o aumento do E_H da suspensão bentonita + Se(IV) e pode ser um indício de oxidação de Se(IV) a Se(VI). Além disso, é importante notar que nas condições de pH 7,5 e $E_H \approx 450$ mV, uma região de transição das espécies Se(IV) e Se(VI) pode ser observada no diagrama de Pourbaix (Figura 13), justificando a possível interconversão das espécies. O pH e o E_H da bentonita pura aqui observados, pH em torno de 7,5 e potencial ≈ 500 mV, favorecem o estado de oxidação Se(VI).

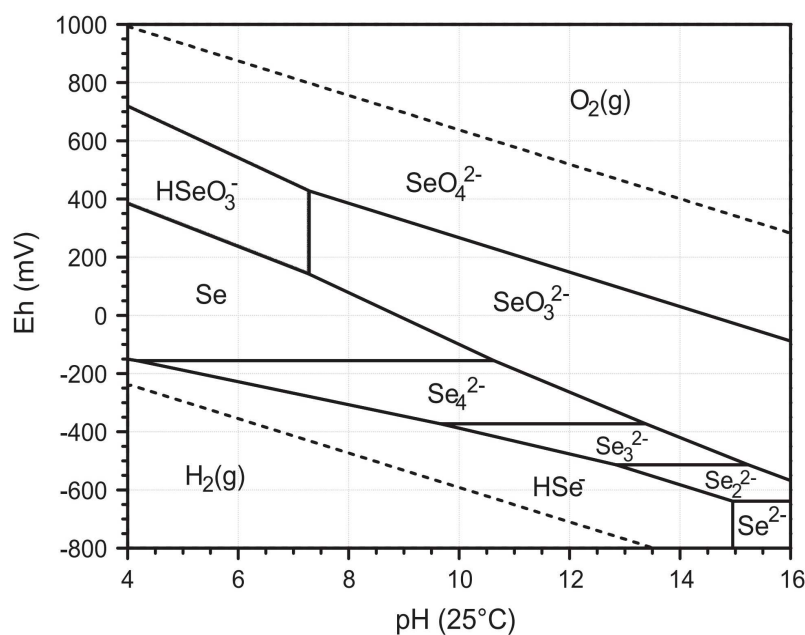


Figura 13 – Diagrama de Pourbaix do sistema selênio-água mostrando as principais espécies de selênio termodinamicamente estáveis em função de pH e E_H (MULLER et al., 2012)

4.2 Difusão

Amostras de bentonita com e sem adição de selenito e selenato de sódio foram analisadas por fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDXRF).

4.2.1 Validação do método

A validação do método para quantificação de selênio por EDXRF apresentou um ajuste da curva analítica de $Y = 0,00181X - 0,01967$, $R^2=0,997$, com linearidade variando de 9,0 to 468 mg kg⁻¹ de selênio. A curva analítica é apresentada na Figura 14. O limite

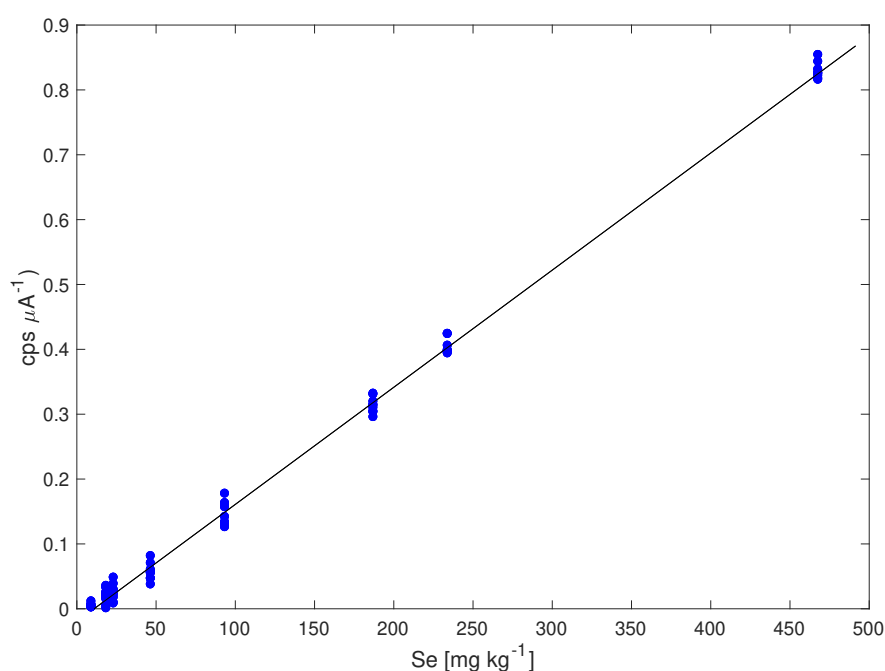


Figura 14 – Curva analítica da solução sólida de selênio em bentonita obtida por EDXRF, com linearidade variando de 9,0 to 468 mg kg⁻¹.

de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), foram 3,31 mg kg⁻¹ e 11,05 mg kg⁻¹, respectivamente. Soluções sólidas de selênio foram preparadas a 23,42, 46,84 e 187,43 mg kg⁻¹ (n = 10) para verificar a precisão do método. A taxa de recuperação de selênio variou de 83% a 115%. O limite de confiança $\geq 95\%$ garante qualidade nos resultados da difusão (IUPAC, 2002). Os resíduos mostrados na Figura 15 têm uma distribuição aleatória em torno do zero de $-0,03$ a $+0,03$, que caracteriza a adequação do modelo (THOMPSON et al., 2002).

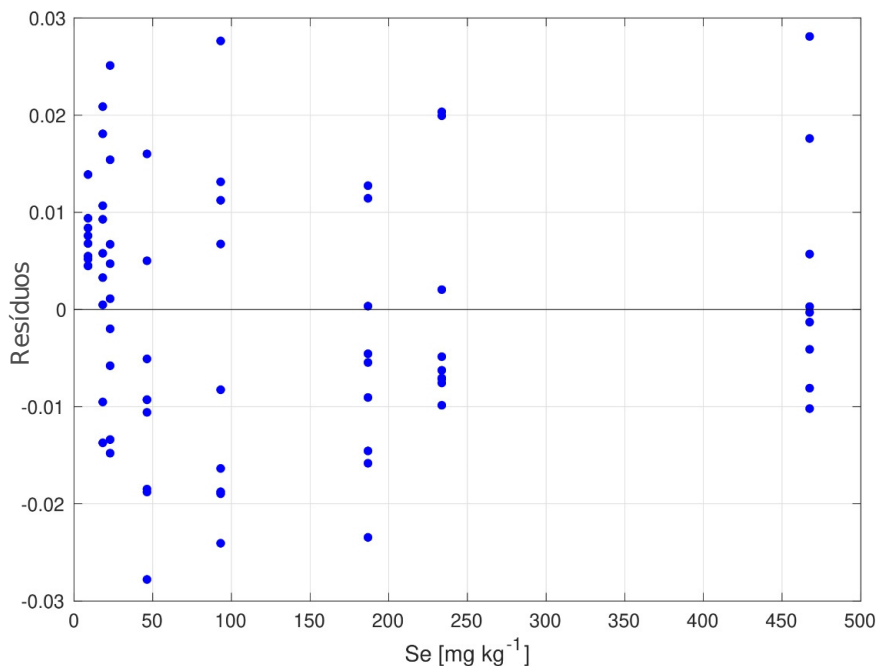


Figura 15 – Resíduos da curva analítica da solução sólida de selênio. A distribuição aleatória dos resíduos ficou torno do zero de $-0,03$ a $+0,03$

4.2.2 Coeficiente de difusão aparente e efetivo

O coeficiente de difusão aparente (Da) foi determinado ajustando o perfil da concentração de Se(IV) e Se(VI) em função da distância (x) no tubo difusivo, aplicando a Eq. (4.3) (CRANK, 1975; KOZAKI et al., 1999; ALDABA et al., 2010b):

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dat}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dat}\right), \quad (4.3)$$

na qual $C(x, t)$ é a concentração da espécie de selênio, M a massa por unidade de área (mg m^{-2}), x (m) a distância de cada fatia em relação ao ponto central, e t (s) o tempo da difusão. De foi calculado a partir do valor de Da , aplicando a Segunda Lei de Fick (Eq. 1.6).

A gaussiana dupla $G(x)$ é definida pelas funções g_1 e g_2 , apresentadas na Eq. (4.4) e pode ser obtida a partir dos resultados dos experimentos de difusão. Funções gaussianas duplas, provenientes dos resultados de Se(IV) em bentonita são apresentadas nas Figs. 16 a 18. Como o intervalo de erro é muito estreito, o intervalo da barra de erro em (b) foi estendido para melhor comparação com (a). Caso contrário, os dados estariam sobrepostos aos erros. Os parâmetros ajustados constam na Tabela 6 e estão representados nas Figuras 22(a) a 22(c). A gaussiana dupla apresenta dois perfis diferentes e, portanto, dois valores de Da :

$$G(x) = g_1(x) + g_2(x) = a_1 \exp\left(-\left(\frac{x-b_1}{c_1}\right)^2\right) + a_2 \exp\left(-\left(\frac{x-b_2}{c_2}\right)^2\right), \quad (4.4)$$

sendo b_1 , b_2 e c_1 , c_2 a média e o desvio padrão da primeira e da segunda funções gaussianas,

respectivamente, e a_1 , a_2 os fatores de normalização. A solução analítica para a segunda lei de Fick, levando em conta duas espécies de selênio, é dada na Eq. (4.5):

$$C(x, t) = \frac{M_1}{2\sqrt{\pi Da_1 t}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x}_1)^2}{4Da_1 t}\right] + \frac{M_2}{2\sqrt{\pi Da_2 t}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x}_2)^2}{4Da_2 t}\right], \quad (4.5)$$

na qual \bar{x} é a referência espacial para os processos de difusão, Da_1 e Da_2 os coeficientes de difusão para cada espécie de selênio e M_1 e M_2 a quantidade total das espécies de selênio (mg m^{-2}). Os valores c_1 , c_2 foram obtidos a partir dos ajustes das gaussianas e utilizados na obtenção dos coeficientes de difusão aparente, Da , aplicando a Equação 4.6. Na qual os valores de i podem ser 1 ou 2, correspondentes à primeira ou à segunda gaussiana, respectivamente.

$$Da_i = \frac{c_i^2}{4t}, \quad (4.6)$$

Tabela 6 – Difusão de oxianions Se(IV) e Se(VI), na qual [x - y] representa as faixas encontradas para os experimentos duplicados. O coeficiente de difusão aparente é dado por Da ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), a concentração por C (mg m^{-3}) e o coeficiente de difusão efetivo por De ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Os subscritos 1 e 2 estão relacionados aos ajustes das gaussianas duplas: g_1 corresponde aos dados da primeira gaussiana e g_2 aos dados da segunda gaussiana; R^2 é o coeficiente de determinação

Experimentos		Da	C	R^2	De
Se(IV)-48 h	g_1	$[1,62 - 1,74] \times 10^{-12}$	$[3,90 - 4,01] \times 10^5$	0,997	$[0,99 - 1,06] \times 10^{-12}$
	g_2	$[0,60 - 0,63] \times 10^{-10}$	$[5,72 - 6,68] \times 10^4$	0,997	$[0,37 - 0,38] \times 10^{-10}$
Se(IV)-96h	g_1	$[0,69 - 1,91] \times 10^{-12}$	$[3,77 - 4,00] \times 10^5$	0,997	$[0,37 - 1,17] \times 10^{-12}$
	g_2	$[0,35 - 1,47] \times 10^{-10}$	$[5,54 - 9,69] \times 10^4$	0,997	$[0,21 - 0,90] \times 10^{-10}$
Se(IV)-192h	g_1	$[1,80 - 4,37] \times 10^{-13}$	$[2,90 - 3,11] \times 10^5$	0,998	$[1,09 - 2,67] \times 10^{-13}$
	g_2	$[1,68 - 1,75] \times 10^{-10}$	$[1,49 - 1,92] \times 10^4$	0,998	$[1,02 - 1,07] \times 10^{-10}$
Se(VI)-48h	g_1	$[4,43 - 6,05] \times 10^{-13}$	$[2,35 - 2,40] \times 10^5$	0,997	$[2,54 - 3,47] \times 10^{-13}$
	g_2	$[0,84 - 1,02] \times 10^{-09}$	$[1,84 - 2,24] \times 10^4$	0,997	$[0,48 - 0,59] \times 10^{-09}$
Se(VI)-96h	g_1	$[2,26 - 2,39] \times 10^{-13}$	$[2,26 - 2,34] \times 10^5$	0,994	$[1,30 - 1,37] \times 10^{-13}$
	g_2	$[0,90 - 0,95] \times 10^{-09}$	$[3,13 - 3,62] \times 10^4$	0,994	$[0,52 - 0,55] \times 10^{-09}$
Se(VI)-192h	g_1	$[2,44 - 4,54] \times 10^{-13}$	$[2,19 - 2,64] \times 10^5$	0,994	$[1,40 - 1,72] \times 10^{-13}$
	g_2	$[0,40 - 0,65] \times 10^{-09}$	$[3,20 - 3,28] \times 10^4$	0,994	$[0,23 - 0,37] \times 10^{-09}$

Conforme descrito anteriormente, a gaussiana dupla pode ser uma resposta à coexistência de espécies de selênio no processo difusivo. Além da instabilidade termodinâmica, interconversões dependem da cinética de oxidação lenta (SANDY; DISANTE, 2010). A uma condição de pH 7,5 e E_H variando de 448 a 511 mV, selenito e selenato podem estar em uma região de transição do diagrama de Pourbaix, justificando a possível interconversão de espécies. Alguns estudos relataram a presença de selenato em solos contaminados por selenito, devido à contaminação por selenato na solução comercial inicial ou ainda, à interconversão Se(IV)-Se(VI) (ALDABA

et al., 2015; BEAUWENS et al., 2005). Portanto, as funções gaussianas duplas obtidas aqui podem representar a difusão simultânea de duas espécies e postuladas para selenito e selenato. As Figuras 16 a 18 descrevem a difusão da espécie Se(IV) ao longo de três tempos diferentes, 48, 96 e 192 h. E as Figuras 19 a 21, descrevem a difusão para o Se(VI), sob as mesmas condições.

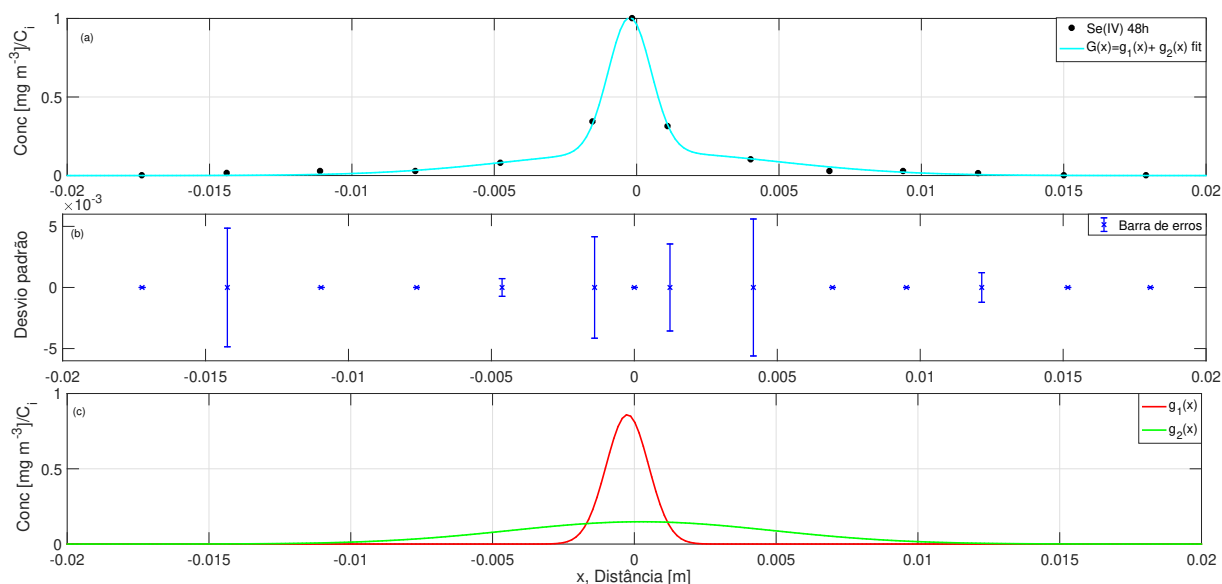


Figura 16 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(IV)-48h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(IV)-48 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-48 h em bentonita: $Da_1 = 1,62 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 0,60 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

Embora apenas Se(IV) ou apenas Se(VI) tenha sido adicionado, dois coeficientes de difusão diferentes foram determinados em cada experimento. Os coeficientes de difusão podem então ser relacionados a duas espécies de selênio: Se(IV) e Se(VI). Os elevados valores de Da ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) foram relacionados ao íon mais móvel, o Se(VI), enquanto os valores menores ($10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) foram relacionados ao íon menos móvel, o Se(IV). Diferenças nos mecanismos de sorção podem ser atribuídas a diferenças estruturais entre as duas espécies, ambas oxianions, que afetam a natureza da ligação na superfície sólida. Os íons $[\text{SeO}_3]^{2-}$ e $[\text{SeO}_4]^{2-}$ apresentam, respectivamente, estrutura pirâmide trigonal e tetraédrica (PINCUS et al., 2020; YUE et al., 2020). O íon selenito possui um par de elétrons isolado, enquanto o selenato não. Considerando a zona de transição experimental (E_H/pH), a interconversão e a difusão de ambas as espécies podem ser sugeridas com seus respectivos coeficientes. Os menores coeficientes de difusão para o Se(IV) são justificados pelo par de elétrons isolados em sua geometria trigonal piramidal, favorecendo os processos de sorção do ânion Se(IV) na superfície da bentonita.

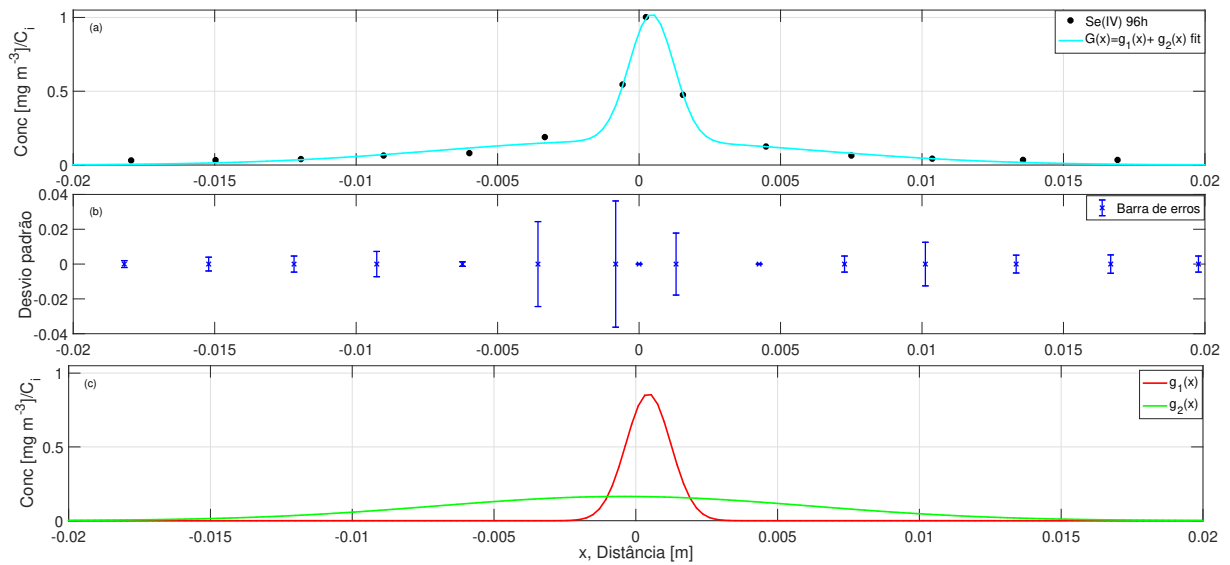


Figura 17 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(IV)-96h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(IV)-96 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-96 h em bentonita: $Da_1 = 0,69 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 0,35 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

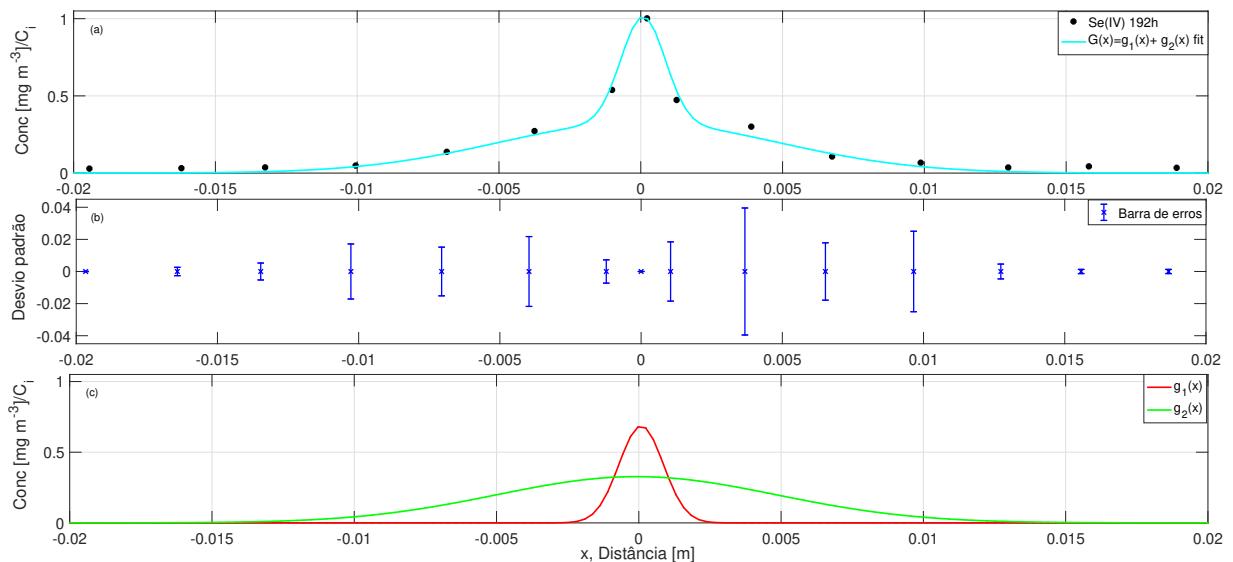


Figura 18 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(IV) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(IV)-192h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(IV)-192 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(IV)-192 h em bentonita: $Da_1 = 0,20 \times 10^{-12}$ e $Da_2 = 1,68 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

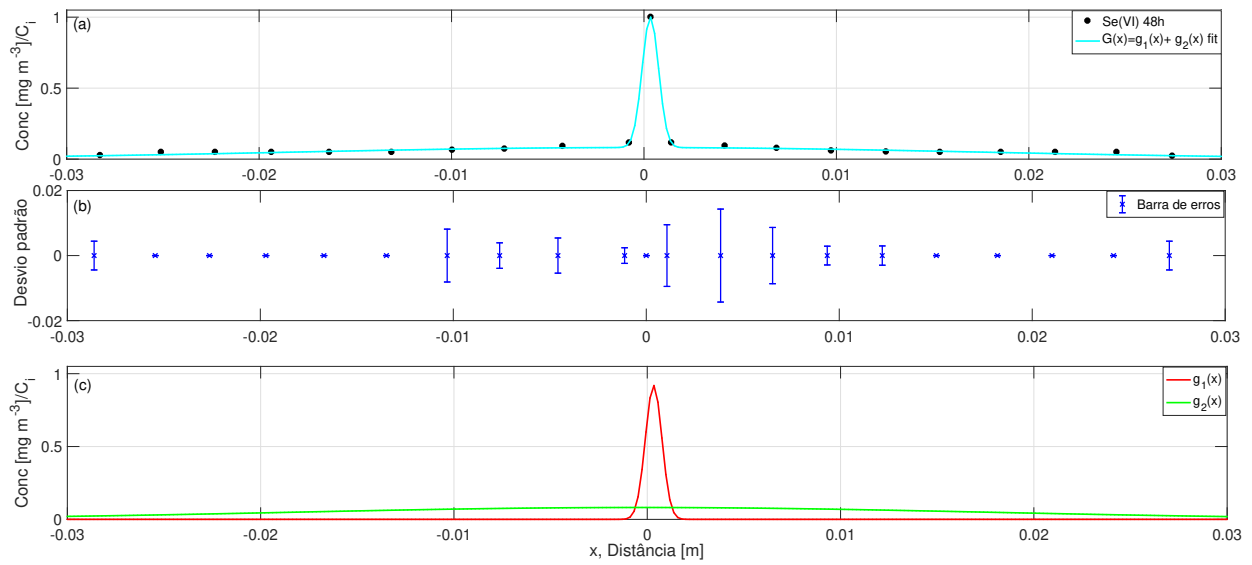


Figura 19 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(VI)-48h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(VI)-48 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(VI)-48 h em bentonita: $Da_1 = 4,43 \times 10^{-13}$ e $Da_2 = 0,84 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

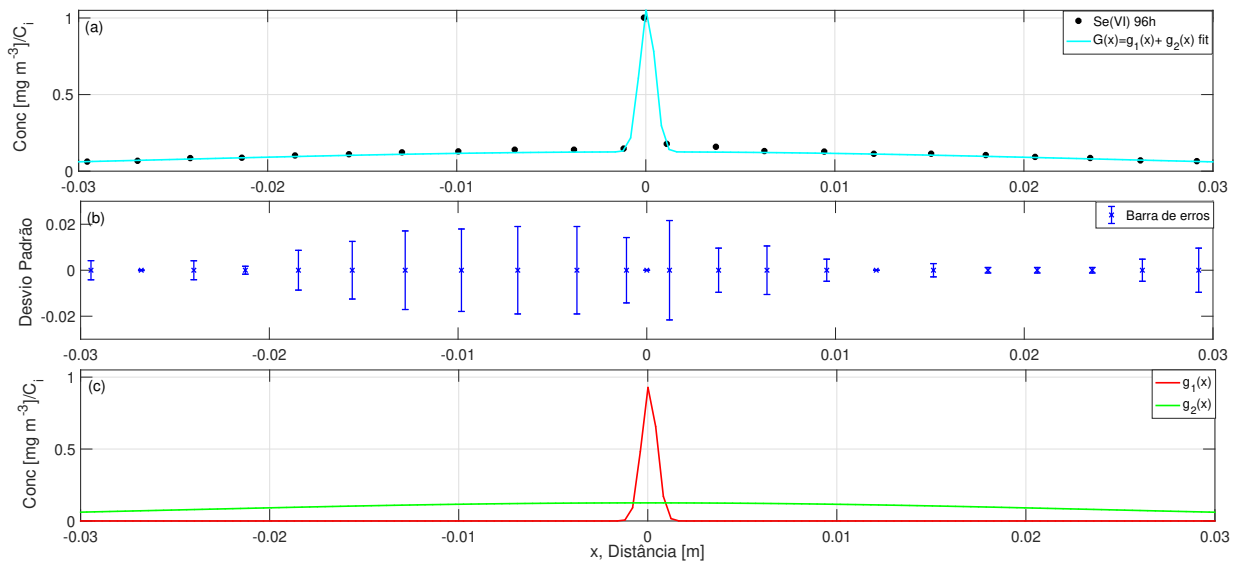


Figura 20 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(VI)-96h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(VI)-96 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(VI)-96 h em bentonita: $Da_1 = 2,26 \times 10^{-13}$ e $Da_2 = 0,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

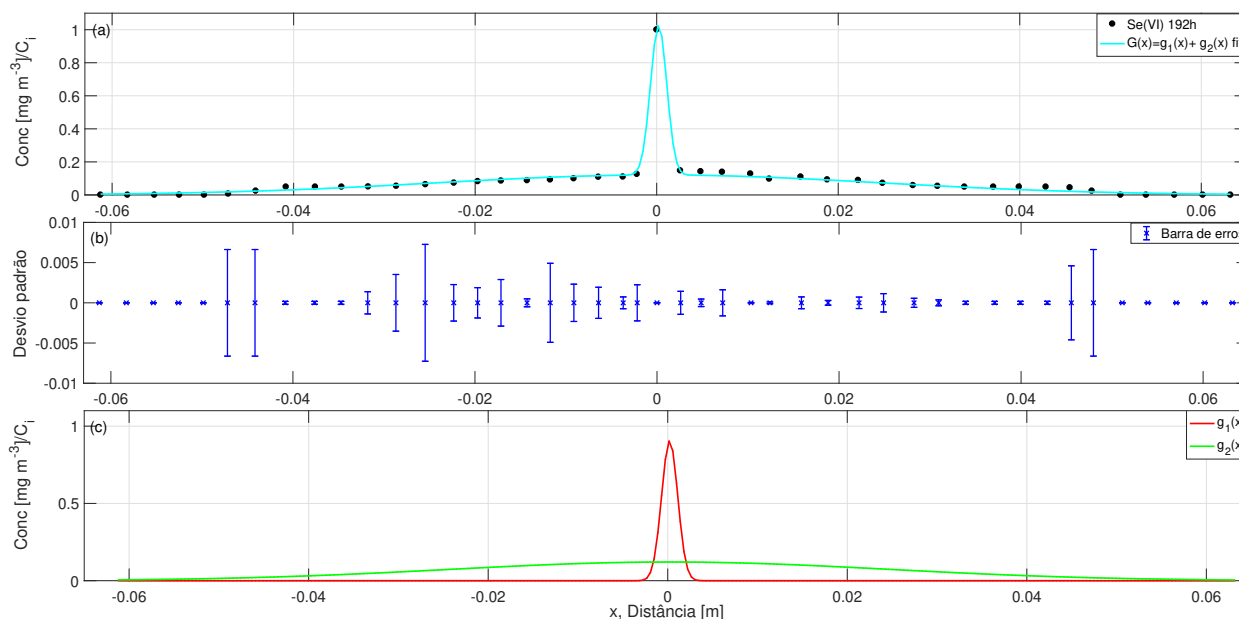


Figura 21 – Função gaussiana referente ao modelo de difusão de Se(VI) em bentonita. (a) Gaussiana para a difusão de Se(VI)-192h, função $G(x) = g_1(x) + g_2(x)$; (b) Diagrama de barras de erro para Se(VI)-192 h; (c) Dupla Gaussiana ($g_1(x)$ e $g_2(x)$) para a difusão de Se(VI)-192 h em bentonita: $Da_1 = 2,44 \times 10^{-13}$ e $Da_2 = 0,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Concentração normalizada pela concentração inicial C_i

Outros estudos observaram coeficientes de difusão de Se(IV) em bentonita semelhantes, variando de 10^{-11} a $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (IIDA et al., 2011). As diferenças podem se dar devido às condições experimentais, origem da bentonita, densidade de empacotamento e capacidade de umidade. Na determinação de Da para Se(IV) em Na-bentonita compacta e em atmosfera de N_2 , Sato e Miyamoto (2004) verificaram que uma variação no teor de sílica de 0 a 50% e da temperatura de 22,5 a 60°C elevaram o Da de 5×10^{-12} a $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, favorecendo a difusão.

Os coeficientes Da e De variaram de forma similar ao longo do tempo, devido aos fatores de atraso, Rf , apresentados na Tabela 4. Na Figura 22, observa-se que, ao longo do tempo, enquanto os valores de Da e De diminuem para o Se(IV), aumentam para o Se(VI), demonstrando a presença de ambas as espécies Se(IV) e Se(VI). Neste momento, os coeficientes de difusão e a variação de concentração das espécies de Se podem ser relacionados. A interconversão pode ser considerada uma vez que a concentração de Se(IV) diminuiu nos três grupos de experimentos, enquanto Se(VI) aumentou até 96 h. No entanto, em um período mais prolongado (192 h), a concentração de Se(VI) diminuiu, provavelmente devido a processos de superfície. Sharmasarkar et al. (1996) obtiveram boa recuperação de selênio durante a especiação de Se(IV) e Se(VI) em solos, embora discrepâncias de concentração individuais possam ter surgido devido a interconversões de $(\text{SeO}_3)^{2-}$ e $(\text{SeO}_4)^{2-}$.

O coeficiente de difusão não pode ser meramente caracterizado pela difusão de ânions. A repulsão dos mesmos pela superfície carregada, leva ao efeito de exclusão, e ajuda a explicar os valores de D_a e D_e maiores para Se(VI) (LOON et al., 2007). As propriedades físicas e químicas do meio, do soluto e da solução contida dentro do poro devem ser consideradas nos efeitos de exclusão de ânions. Embora não se tenha feito o controle da força iônica para simular condições ambientais, o caráter dual dos perfis de difusão de selênio pode ter ocorrido devido à heterogeneidade dos caminhos da bentonita ou ao fluxo preferencial. A superfície da bentonita carregada negativamente promove a exclusão dos ânions de Se(IV) e Se(VI). Na bentonita enriquecida com Se(VI), mostrada na Figura 22, a difusão de Se(VI) foi maior e constante ao longo do tempo, diminuindo apenas no experimento de maior tempo (192 h). A difusão do Se(IV) foi muito menor e foi diminuindo constantemente ao longo dos três tempos experimentais, indicando maior interação com a superfície da bentonita e, portanto, menor efeito de exclusão de ânions. Para avaliar simultaneamente os efeitos de exclusão de ânions e sorção de Se(IV) em bentonita, Kong et al. (2021), observaram que ambos os processos alteraram o coeficiente de difusão efetivo, sendo a exclusão de ânions o principal fator, enquanto nós comparamos as duas espécies, Se(IV) e Se(VI). Ao adicionarmos Se(IV), o efeito de sorção de Se(IV) foi mais significativo, enquanto a adição de Se(VI) promoveu maior efeito de exclusão de Se(IV). A concentração de Se(IV) permaneceu constante, enquanto Se(VI) aumentou até estabilizar, conforme observado na Figura 22c. Os resultados sugerem redução de Se(VI) para Se(IV) seguida da fixação na superfície da bentonita. Vale ressaltar que contingências experimentais podem ter ocorrido na preparação dos traços. A bentonita, ao ser contaminada por Se(IV) ou Se(VI) necessitou de um período de saturação em água para homogeneizar a sua concentração, o que pode ter promovido interconversões. Isso nos faz pensar sobre a ocorrência de diferentes processos em ambientes naturais. Conhecendo-se os coeficientes de difusão, na ordem de 10^{-12} para o Se(IV) e $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o Se(VI), é possível estimar que ao longo de 100 anos, enquanto o Se(IV) se difundiria $31,2 \text{ cm}^2$, o Se(VI) se difundiria $311,2 \text{ cm}^2$.

4.3 Distribuição das espécies de selênio nas frações da bentonita

A distribuição de massa é dada por fração solúvel (F1), fração trocável (F2), fração ligada a óxidos de Fe/Mn (F3),- fração ligada à matéria orgânica (F4) e fração residual (F5). As soluções sólidas de bentonita dadas por SS, vão de SS1 a SS6 e são apresentadas na Tabela 7.

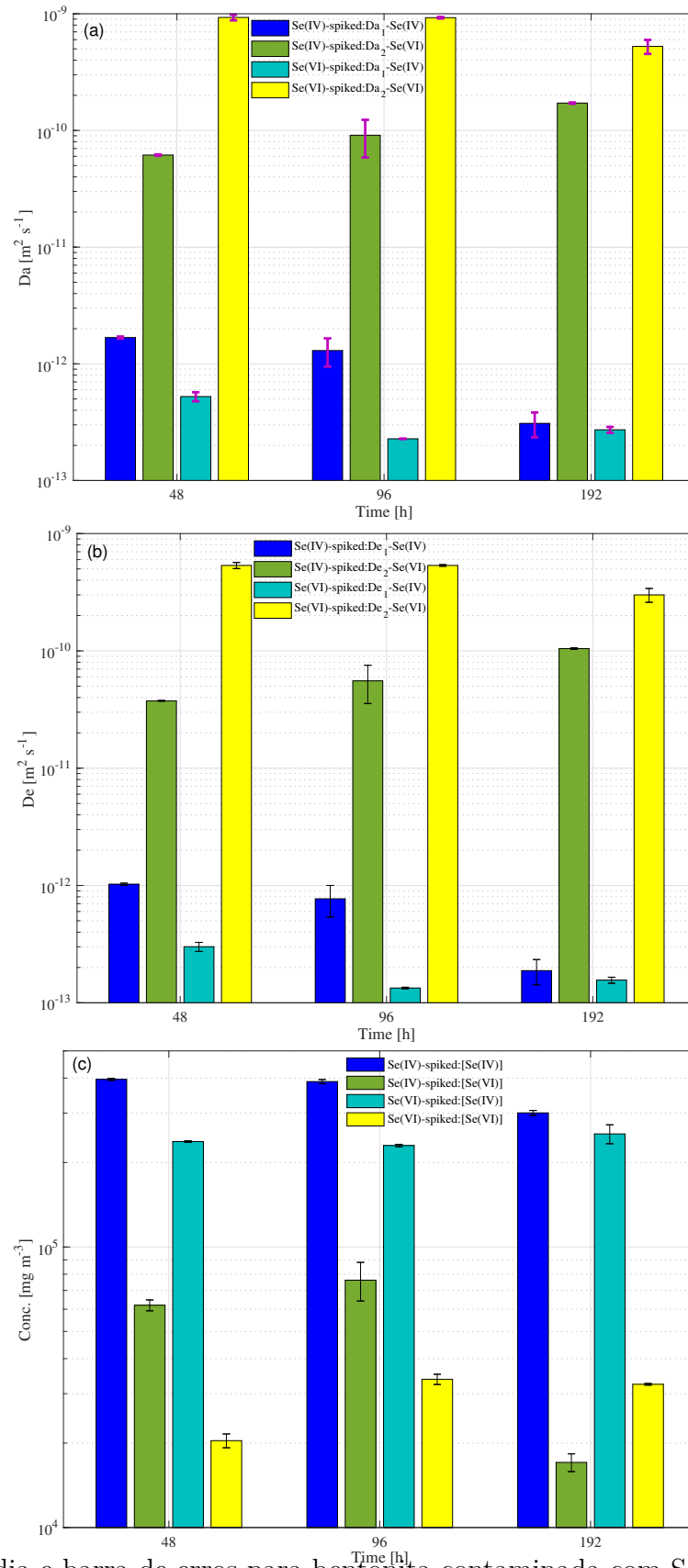


Figura 22 – Média e barra de erros para bentonita contaminada com Se(IV) e com Se(VI). (a) Coeficiente de difusão aparente Da_1 - Se(IV) e Da_2 - Se(VI) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), (b) Coeficiente de difusão efetivo De_1 - Se(IV) e De_2 - Se(VI) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), e (c) Concentração C_1 -Se(IV) e C_2 - Se(VI) (mg m^{-3}). *Spiked* se refere à solução contaminada, p.e., Se(IV)-spiked significa solução contaminada por Se(IV).

Tabela 7 – Distribuição de massa e porcentagem (%) das espécies de Se(IV) e Se(VI) nas frações F1 a F5 das soluções sólidas de Se e bentonita (SS1 a SS6). F1: solúvel, F2: trocável, F3: ligado a óxido Fe/Mn, F4: ligado à matéria orgânica e F5: residual

		F1	F2	F3	F4	F5	% Recuperação
20 μg Se(IV) ou Se(VI)							
SS1	Se(IV)	6,0 \pm 0,1	11,0 \pm 0,4	0,9 \pm 0,1	0,400 \pm 0,003	0,3 \pm 0,1	93
	%	32,2	59,1	4,84	2,15	1,61	
SS2	Se(VI)	19 \pm 0,1	1,5 \pm 0,086	0	0	0	103
	%	92,7	7,30	0	0	0	
10 μg Se(IV) + 10 μg Se(VI)							
SS3	Se(IV)	3,2 \pm 0,04	7 \pm 0,05	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,007	0,1 \pm 0,075	108
	%	29,6	64,8	2,80	1,85	0,93	
	Se(VI)	10 \pm 0,9	0,8 \pm 0,003	0	0	0	108
	%	92,6	7,40	0	0	0	
100 μg Se(IV) or Se(VI)							
SS4	Se(IV)	35 \pm 0,3	49 \pm 0,3	6,4 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1	0,16 \pm 0,01	91
	%	38,3	53,6	7,00	0,88	0,18	
SS5	Se(VI)	87 \pm 6	6 \pm 0,7	9 \pm 1	0	0	102
	%	85,3	5,88	8,82	0	0	
50 μg Se(IV) + 50 μg Se(VI)							
SS6	Se(IV)	20 \pm 0,5	29 \pm 0,9	2,2 \pm 0,7	0,5 \pm 0,08	0,07 \pm 0,01	104
	%	38,6	56,0	4,25	0,97	0,14	
	Se(VI)	41 \pm 1	3,6 \pm 0,2	2,8 \pm 0,08	0	0	95
	%	86,5	7,57	5,90	0	0	

A taxa de recuperação de selênio calculada variou de 93 a 108% (Tabela 7). A distribuição das espécies de Se(IV) e Se(VI) nas cinco frações foi afetada pela concentração de selênio da solução sólida (SS). Embora o Se(IV), com maior valor de K_d , se distribua em todas as frações, F1 e F2 constituem mais de 90% das espécies de Se. Para a SS mais concentrada, 500 mg kg⁻¹, a distribuição de Se(VI) se estende até a fração F3, Se ligado a óxidos de Fe/Mn, possivelmente devido à saturação de sítios trocáveis em F2. Nas duas concentrações avaliadas, 100 e 500 mg kg⁻¹, a maior parte de Se(VI) (~90%) está na fração solúvel F1, enquanto a maior parte do Se(IV) (~60%) está na fração trocável F2. Rovira et al. (2008) associaram a interação do selênio com oxi-hidróxidos de ferro em óxidos de ferro naturais, presentes na goethita e na hematita. Foi observada a formação superficial de um complexo bidentado de esfera interna para o Se(IV) e um complexo hidratado de esfera externa para o Se(VI). Os dados da composição em %massa do EDXRF permitiram determinar uma fórmula referente à unidade de meia célula da bentonita brasileira: (Ca_{0,34}K_{0,60})(Al_{0,64}Fe_{1,08}Mg_{0,17}Ti_{0,09}Mn_{0,02})(Si_{2,79}Al_{1,21})O₁₀(OH)₂. Os cálculos foram realizados seguindo Essington (2003) e demonstram a existência de oxi-hidróxidos de ferro, formadores de complexos com o Se(IV). Resultados semelhantes foram encontrados por

Wang et al. (2012), em solos agrícolas, nos quais o Se(VI) esteve predominantemente associado à fração solúvel e o Se(IV) à fração trocável. Os compostos menos solúveis permaneceram nas frações F3, F4 e F5. Os possíveis mecanismos de transformação de Se no solo envolvem Se(IV) sendo sorvido pelo solo e reduzido a formas menos solúveis, como minerais do solo e matéria orgânica. Por exemplo, Fe(II) na solução do solo pode reduzir Se(IV) a Se(0). Fe(II) também reage com Se(-II), formando FeSe insolúvel. Os processos de difusão são controlados pelas diferentes formas de interação das espécies de selênio com as frações da bentonita. O Se(VI) solúvel se move mais livremente que o Se(IV) trocável. Espécies distintas interagem de forma diferente com a superfície sólida, o que pode ser justificado pela extração sequencial. A Figura 23 ilustra a distribuição do Se(IV), que ocorreu nas cinco frações, enquanto o Se(VI) se distribuiu até a terceira fração, estabelecendo interações mais fracas com a bentonita, demonstrando novamente maior mobilidade do Se(VI).

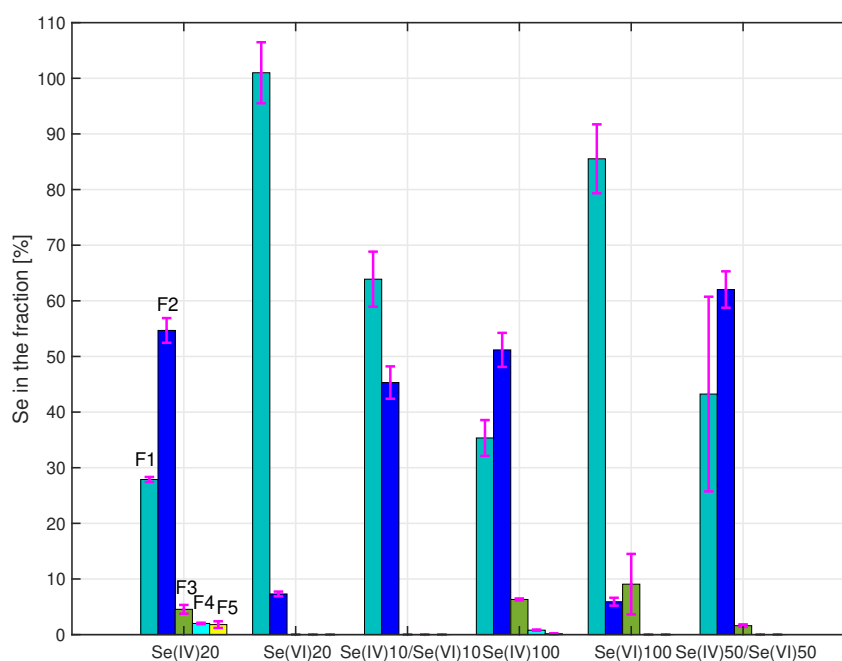


Figura 23 – Distribuição média das espécies de selênio ao longo das cinco frações da bentonita. F1: solúvel; F2: trocável; F3: ligada a óxidos; F4: ligada à MO; F5: residual

Conclusão

O método de fonte planar adaptado permitiu determinar coeficientes de difusão para duas espécies de selênio. Os coeficientes de difusão aparente foram da ordem de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Se(VI) e $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Se(IV). Os dois perfis obtidos pelo ajuste gaussiano podem ser relacionados à coexistência de selenito e selenato e surgem de diferentes interações das espécies de selênio com a superfície da bentonita. A interconversão de espécies pode ser explicada pelas condições de potencial redox e pH. O aumento no (E_H) da suspensão de bentonita+Se(IV), de 448 para 511 mV pode justificar a interconversão de selenito à selenato. Tanto a difusão quanto a extração fracionada mostraram selenito menos difusivo do que selenato. O fato de a espécie mais móvel e tóxica, o selenato, estar principalmente na fração solúvel pode ser essencial na contaminação ambiental. Portanto, as interconversões observadas são um fator limitante para aplicações tecnológicas de bentonitas, seja em barreiras geológicas ou em dispositivos de especiação analítica. A taxa de transferência de Se(VI) é dez vezes maior que a de Se(IV), extrapolando a distância da difusão para um período de cem anos. Enquanto o Se(IV) difundiria $31,2 \text{ cm}^2$, o Se(VI) difundiria $311,2 \text{ cm}^2$.

Parte II

Difusão de elementos potencialmente tóxicos da
madeira tratada para o solo

RESUMO

Madeiras de reflorestamento, tratadas com arseniato de cobre cromatado (CCA) têm sido fonte de poluentes ambientais de solos e águas naturais. A difusão do CCA, a partir de dois tipos de madeira tratada, pinus e eucaliptos, foi estudada em dois tipos de solo, um de textura argilosa e outro de textura média. O método de fonte planar foi utilizado para a determinação dos coeficientes de difusão das espécies de maior interesse ambiental, Cr(VI), Cu(II) e As(V). A ordem decrescente da difusão foi o Cr(VI), As(V) e Cu(II), tanto no solo de textura argilosa quanto no de textura média. Os íons apresentaram coeficiente de difusão na ordem de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Um experimento piloto, realizado em vasos plásticos, simulou uma situação de contaminação de solos por CCA proveniente da madeira. No entanto, os resultados dos experimentos dos vasos foram diferentes em relação aos experimentos que utilizaram o método de fonte planar. A ordem decrescente de difusão foi Cu(II), Cr(III/VI) e As(V). Uma provável sorção competitiva entre as espécies Cr(III) e Cu(II) pode ter provocado tais alterações. As características do solo de textura argilosa (pH 6,10 e E_H 531 mV) e de textura média (pH 4,55 e E_H 593 mV) sugerem uma provável interconversão entre as espécies Cr(III/VI). Os resultados evidenciaram o potencial poluidor das madeiras tratadas com CCA. Observou-se que a lixiviação dos contaminantes foi mais pronunciada no solo de textura argilosa, destacando a influência das características do meio no transporte e dinâmica dos poluentes. Os resultados permitem alertar sobre a contaminação ambiental causada pela difusão de íons potencialmente tóxicos em solos a partir de madeiras tratadas com CCA, e espera-se estimular a indústria, pautada em regulação ambiental, a substituir o tratamento da madeira para uma forma mais aceitável para o ambiente.

Palavras-chave: madeira tratada, Celcure, CCA, coeficiente de difusão, elementos potencialmente tóxicos, solos

ABSTRACT

Reforestation wood treated with chromated copper arsenate (CCA) has been a source of environmental pollutants in soils and natural waters. The diffusion of CCA from two types of treated wood, pine and eucalyptus, was studied in two types of soil, clayey and sandy. The planar source method was used to determine the diffusion coefficients of species of great environmental significance, Cr(VI), Cu(II), and As(V). A decreasing order of diffusion was found for Cr(VI), As(V), and Cu(II) in both clayey and sandy soils. The ions showed a diffusion coefficient in the order of $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A pilot experiment in plastic pots simulated a situation of soil contamination by CCA from wood. However, the vessel experiments' results differed from those of the planar source method, with a decreasing diffusion order of Cu(II), Cr(III/VI), and As(V). Probable competitive sorption between Cr(III) and Cu(II) species may have caused such alterations. The characteristics of clayey soil (pH 6.10 and E_H 531 mV) and sandy soil (pH 4.55 and E_H 593 mV) suggest a probable interconversion between Cr(III/VI) species. The results showed the polluting potential of wood treated with CCA. It was observed that the leaching of the contaminants was more pronounced in clayey soil, highlighting the influence of the characteristics of the environment on the transport and dynamics of pollutants. The results allow us to warn about environmental contamination caused by the diffusion of potentially toxic ions in soils from treated wood with CCA. Based on environmental regulation, it is expected to stimulate the industry to modify wood treatment to a more environmentally acceptable mode.

Keywords: treated wood, Celcure, CCA, diffusion coefficient, potentially toxic elements, soils

5 Introdução

Arseniato de cobre cromatado (CCA) tem sido utilizado desde os anos 1970 em tratamentos de preservação da madeira (ALAM et al., 2023). A reação de fixação e formação de produtos praticamente insolúveis acontece nas estruturas celulares da madeira. O cromo promove a precipitação dos produtos gerados, o arsênio assume um papel de inseticida e o cobre de fungicida (HOPP et al., 2008). A redução de Cr(VI) a Cr(III) é a principal condutora das reações na fixação dos complexos de CCA, tornando-o insolúvel (KILPI-KOSKI et al., 2019). No entanto, sob condições oxidantes do solo, o cromo pode ser convertido em sua forma hexavalente, que é mais tóxica (GRESS et al., 2015).

A quantidade de produto aplicada depende do uso pretendido. A madeira tratada requer no mínimo $4,0 \text{ kg m}^{-3}$ de CCA para usos acima da superfície, $6,0 \text{ kg m}^{-3}$ para uso subterrâneo e, para uso em águas marinhas, pode chegar a 40 kg m^{-3} (TOWNSEND et al., 2005). A Associação Brasileira de Preservação da Madeira (ABPM) estima que aproximadamente $1,5 \times 10^6 \text{ m}^3$ de madeira tratada sejam vendidos anualmente, 90% eucaliptos, seguido de pinus. O CCA é o principal conservante utilizado e cerca de 80% das madeiras tratadas o utilizam (SANTOS et al., 2018). No entanto, a produção e o uso exacerbado de madeira tratada podem promover a poluição de solos e águas naturais. Alguns estudos mostraram que as concentrações de íons Cr, Cu e As aumentam no solo ao redor de estruturas de madeira quando a madeira tratada com CCA é exposta a condições ambientais (KIM et al., 2007; MERCER; FROSTICK, 2012). Além disso, devemos considerar a contaminação do solo por Cr, Cu e As por derramamento, vazamento e gotejamento acidentais da madeira recém-tratada, durante o transporte para o local de armazenamento (ZAGURY; POUSCHAT, 2005).

Devido aos possíveis impactos ambientais gerados pela madeira tratada com CCA, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e outras agências reguladoras atuantes em países como Canadá, Suécia e Dinamarca, proibiram desde 2003 o uso de madeira tratada com CCA em áreas residenciais e locais de uso humano contínuo, como playgrounds e decks (FERRARINI et al., 2012; ALAM et al., 2023). Novas gerações de biocidas à base de boro, cobre e substâncias orgânicas sintéticas, como propiconazol e tebuconazol, têm sido utilizadas em alguns países, como alternativa ao CCA (CHRISTOFORO et al., 2022; VANI et al., 2022). Grandes quantidades de madeira tratada com CCA ainda são usadas em estruturas, equipamentos de playground ao ar livre, paisagismo, postes de construção,

estacas de cais e estruturas de cercas em todo o mundo. Portanto, o CCA continua sendo uma fonte de poluentes ambientais, aumentando a exposição a metais/metalóides tóxicos, especialmente em crianças (MORAIS et al., 2021). No Brasil, esse resíduo é classificado como *Classe I - Perigoso*, quando submetido aos testes de lixiviação pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT; NBR10004:2004). No entanto, não há proibição ou restrição para o uso de madeira tratada com CCA, possivelmente devido à falta de estudos científicos sobre os impactos ambientais do CCA em território brasileiro. A lixiviação de arsênio e crômio hexavalente, conhecidos por sua alta toxicidade ambiental, pode atingir os lençóis freáticos. De acordo com Dobran e Zagury (2006), arsênio é mais tóxico e móvel no ambiente do que crômio e cobre.

Processos de lixiviação envolvem fenômenos físicos e químicos complexos, incluindo a interação de elementos potencialmente tóxicos com a estrutura sólida da madeira (fixação), a distribuição entre as fases sólida e líquida (mobilização) e processos de transporte, principalmente difusão (TIRUTA-BARNA; SCHIOPU, 2011; LUPSEA et al., 2013; GOSELIN; ZAGURY, 2020). Na difusão, componentes iônicos ou moleculares são transportados de um meio de alta para baixa concentração. O fluxo de massa ocorre por um gradiente de concentração química, que tende a se tornar constante com a passar do tempo, até atingir o estado estacionário. O coeficiente de difusão pode ser determinado e usado para prever a contaminação ambiental de águas subterrâneas, solo ou mesmo alimentos produzidos em áreas que utilizam madeira tratada.

Muitos estudos tem buscado por substâncias preservativas não-tóxicas, que sejam eficazes no prolongamento da vida útil da madeira e que não tragam riscos à saúde humana. Costas et al. (2017) aplicaram a enzima lacase como biocidas e verificaram que a formação de ligações covalentes, estabelecidas entre esses compostos e a madeira, contribuiu com a diminuição das perdas por lixiviação, resultando em uma proteção duradoura da madeira. Um teste com fungos revelou perdas de massa menores que 7%. Guo et al. (2018) usaram o gel isopropóxido de titânio com nitrato de amônio e cério(IV) como estabilizante para o tratamento da madeira. A hidrólise do isopropóxido de titânio é iniciada pelos grupos OH da madeira, bem como pela umidade na parede celular da madeira, resultando em uma camada de TiO_2 dopada com cério, que não apenas sela a superfície da madeira contra exposição a enzimas hidrolíticas, como oclui os micro/nano-poros das células da madeira. Este método prolonga sua vida útil, particularmente em aplicações ao ar livre, bem como para conservação de madeira arqueológica. Lankone et al. (2019) estudaram o tratamento de madeira sob pressão com Azol de Cobre

Micronizado (MCA) como substituto ao CCA, e concluíram que o produto apresenta baixa probabilidade de liberar cobre para o meio, reduzindo as chances de contaminação ambiental e da saúde humana. Com base em outras possibilidades, este estudo teve o propósito de verificar e alertar sobre os problemas de transporte dos contaminantes do preservativo CCA no solo, e estimular a indústria, pautada em regulação ambiental, a modificar o tratamento da madeira para uma forma aceitável para o ambiente. Supondo a mobilização de elementos potencialmente tóxicos no ambiente e as consequências de sua toxicidade, o objetivo desse estudo foi avaliar a difusão de Cr, Cu e As contidos na madeira tratada (eucaliptos e pinus) com CCA em dois tipos de solo brasileiro, um de textura argilosa e um de textura média. Foram realizados dois estudos de difusão, um em menor escala, utilizando o método de fonte planar adaptado em seringas de polipropileno, para determinação dos coeficientes de difusão e outro, em escala piloto, utilizando vasos plásticos.

6 Material e métodos

Pinus (*Pinus Elliottii*) e eucaliptos (*Corymbia citriodora*), tratados e não tratados com a solução preservativa arsenato de cobre cromatado (CCA), foram as madeiras utilizadas nos experimentos de difusão. As madeiras tratadas foram cedidas pela empresa de tratamento de madeira Agroambiental, localizada no município de Londrina, Paraná, Brasil. O *Pinus* estava em forma de ripa e o eucaliptos em sua forma cilíndrica original. O experimento utilizou dois tipos de solo, um de textura argilosa (denominado solo A), coletado na zona rural de Londrina-Pr (-23.410564;-50.997757), e um de textura média (denominado solo B), coletado no município de Bela Vista do Paraíso, localizada a cerca de 50 km de Londrina (-23.012037;-51.192349). O solo de textura argilosa é um neossolo litólico e o solo de textura média é um latossolo vermelho (SANTOS, 2018). Ambos os solos foram coletados a uma profundidade de 0-30 cm. As amostras de solo foram caracterizadas seguindo as mesmas metodologias descritas na primeira parte desse estudo (SANTOS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017). Foram determinados: (i) quantidade de carbono orgânico (CO), (ii) capacidade de troca catiônica (CTC), (iii) densidade de partículas, (iv) pH em água (pH_{agua}) e no ponto de carga zero (pH_{pcz}) e (v) capacidade máxima de umidade (CMU) (SANTOS et al., 2006). A composição química dos solos foi determinada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (Shimadzu, EDXRF-720), utilizando tubo de Rh e detector de Si(Li), canais Ti-U e Na-Sc a 50 kV, 30 μ A, 100 s de tempo de excitação, atmosfera de ar e colimador de 5,0 mm.

6.1 Quantificação de íons Cr, Cu e As nas amostras de madeira

A quantificação de Cr, Cu e As na madeira foi realizada por espectrometria de massas com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS Varian 820-MS, USA). Cubos de 1,0 cm³ das amostras de madeira não-tratada e tratada foram digeridos em microondas (ETHOS ONE - Milestone) com a adição de 4,0 mL de H₂O₂ e 6,0 mL de HNO₃ concentrados, seguindo uma rampa de aquecimento (Tabela 8) e tempo de exaustão de 20 min. Após a digestão, as amostras foram diluídas para 100,0 mL e filtradas em membranas de nylon 0,22 μ m (Filtrilo) para análise. Os parâmetros instrumentais de aquisição de dados por ICP-MS constam na Tabela 9.

As isothermas e os parâmetros texturais das amostras de solo foram obtidos por fisissorção

Tabela 8 – Rampa de aquecimento para digestão de amostras de madeira não-tratada e tratada em microondas ETHOS ONE - Milestone

Tempo (min)	Energia potencial (W)	Temperatura (°C)
6	1200	80
4	1200	80
6	1200	120
4	1200	120
10	1200	210
10	1200	210

Tabela 9 – Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados do ICP-MS para a quantificação de cromo, cobre e arsênio

Parâmetros instrumentais		Parâmetros de aquisição de dados	
Potencia de RF (kW)	1,4	Modo de medição	Salto do pico
Fluxo do gás argônio		Tempo de permanência	0,84 s
Nebulizador	0,21 L min ⁻¹	Digitalizações/replicações	10
Plasma	17 L min ⁻¹	Replicação de amostra	10
Taxa de captação de amostra	30 s	Isótopos	⁵² Cr; ⁶³ Cu; ⁷⁵ As

de N₂, com o sistema ASAP 2420 Micromeritics a 77 K (NOVA 1200e Quantachrome). As amostras de solo foram secas sob vácuo a 110 °C por 21 h. O diâmetro de poros (d_p), o raio (r) e o volume (V) das amostras foram calculados pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) (BARRETT et al., 1951), e a área superficial específica (ASE) foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (BRUNAUER et al., 1938).

6.2 Quantificação de íons Cr, Cu e As nas amostras de solo

Em um tubo de vidro borossilicato de 25,0 mL foram adicionados 1,0 g de solo e 10,0 mL de ácido nítrico ultrapuro (Synth). O tubo foi fechado e mantido em banho termostático a 50 °C, durante 4 h (Método 3050B adaptado - (EPA, 1996)). O extrato foi resfriado, filtrado em membrana de filtração qualitativa (80g), transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL e diluído em água ultrapura (MilliQ®). O extrato obtido foi filtrado em membrana CHROMAFIL Xtra PET-20/25 0,20 μ m e analisado por ICP-MS (Varian 820-MS, USA) para a quantificação dos íons Cr, Cu e As. Este método não é uma técnica de digestão total para a maioria das amostras. O ácido nítrico é um forte oxidante, capaz de dissolver quase todos os elementos que poderiam se tornar ambientalmente disponíveis, os não ligados às estruturas de silicato (EPA, 1996). As análises foram realizadas no LAPA-UUEL.

6.3 Determinação do coeficiente de difusão aparente (Da)

Os coeficientes de difusão aparente (Da) foram determinados para as três espécies químicas de interesse: Cr(VI), Cu(II) e As(V), em ambos os solos, utilizando o método de fonte planar adaptado de Aldaba et al. (2010a) e Aldaba et al. (2010b). Embora a espécie predominante de cromo na madeira seja inicialmente o Cr(III), sabe-se que parte tende a se oxidar em contato com o solo. Portanto, Cr(VI), a forma oxidada e mais tóxica foi a estudada. Foram preparadas soluções sólidas a 250 mg kg^{-1} , utilizando os solos de textura argilosa e de textura média e os sais sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Biotec 99%), arsenato de sódio heptahidratado $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%) e dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Synth 99%). Primeiramente foram preparadas as soluções SS1 contendo 1000 mg kg^{-1} de Cr(VI), Cu(II) e As(V), com adição de $5,89 \times 10^{-2} \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Biotec 99%), $6,247 \times 10^{-2} \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%) e $4,24 \times 10^{-2} \text{ g}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Synth 99%) a $14,836 \text{ g}$ dos solos (de textura argilosa e de textura média). Cada SS1 foi homogeneizada, saturada com água e mantida em repouso durante 48 h. Após esse período, cada SS1 foi seca em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante (Fanen; 315SE) e macerada em almofariz de porcelana. Os processos foram repetidos até as soluções SS1 atingirem homogeneidade, verificada por análise de EDXRF. Na sequência, cada SS1 foi diluída 4 vezes, misturando $0,5 \text{ g}$ SS1 + $1,5 \text{ g}$ de solo não contaminado, preparando então a solução SS2 a 250 mg kg^{-1} . Todo o processo de homogeneização foi repetido.

Os experimentos de difusão foram conduzidos em seringas de polipropileno, com capacidade para $10,0 \text{ mL}$ e diâmetro interno de $1,5 \text{ cm}$. As seringas tiveram suas extremidades cortadas e foram preenchidas com os solos de textura argilosa e de textura média, saturados com água até a capacidade máxima de umidade (CMU). A extremidade de cada seringa foi preenchida com $2,0 \text{ mm}$ da SS2 como fonte do contaminante (denominada spiked), contendo 250 mg kg^{-1} de Cr(VI), de Cu(II) e de As(V). Pares de seringas contendo o mesmo tipo de solo foram conectados, de forma a manter o contaminante a ser difundido no centro. O sistema foi envolvido por Parafilm[®] e armazenado horizontalmente dentro de uma caixa fechada, a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar entrada de luz e perda de água. Transcorridas 168 h, as seringas foram desacopladas e o conteúdo foi fatiado milimetricamente, com auxílio de paquímetro digital (INSIZE - MODELO 1143-200A) e linha de Nylon[®]. As fatias foram secas em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante, maceradas e analisadas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Curvas analíticas foram preparadas a partir da diluição das soluções sólidas SS de Cr(VI)

a 2000 mg kg^{-1} , devido à sensibilidade da técnica, e de Cu(II) e de As(V) a 1000 mg kg^{-1} em 200, 100, 50, 25, 10 e 2 vezes para a quantificação das espécies por EDXRF, no modo quantitativo, nas mesmas condições analíticas citadas no item 2.2. As análises foram realizadas no LARX-UEL. O método foi validado quanto às figuras de mérito linearidade, coeficiente de determinação, limite de detecção e limite de quantificação (THOMPSON et al., 2002).

6.4 Difusão do CCA da madeira para o solo: Experimento em vasos

O experimento foi conduzido em vasos plásticos de 11 L ($24 \text{ cm } \varnothing \times 24 \text{ cm}$ altura), combinando os solos de textura média ou argilosa com as madeiras pinus ou eucaliptos, tratadas e não-tratadas com CCA, em duplicata, totalizando 32 vasos (Tabela 10).

Tabela 10 – Experimentos em vasos, combinando os dois solos, de textura argilosa (Solo A) e de textura média (solo B), as madeiras tratada com CCA e não-tratada (branco) e dois tempos diferentes

Tipo de Solo	Tipo de Madeira	Tempo (dias)
Solo A	Pinus tratado	30
Solo A	Eucaliptos tratado	30
Solo A	Pinus tratado	60
Solo A	Eucaliptos tratado	60
Solo B	Pinus tratado	30
Solo B	Eucaliptos tratado	30
Solo B	Pinus tratado	60
Solo B	Eucaliptos tratado	60
Solo A	Pinus não-tratado	30
Solo A	Eucaliptos não-tratado	30
Solo A	Pinus não-tratado	60
Solo A	Eucaliptos não-tratado	60
Solo B	Pinus não-tratado	30
Solo B	Eucaliptos não-tratado	30
Solo B	Pinus não-tratado	60
Solo B	Eucaliptos não-tratado	60

Os solos utilizados no experimento foram previamente secos ao ar, revolvidos e peneirados a 2,0 mm (Bertel). As amostras de madeiras tratadas com CCA ou não-tratada (branco), foram posicionadas no centro do vaso e envolvidas com o solo preparado e saturado com água em sua CMU. As amostras de eucaliptos, naturalmente cilíndricas tinham 15,0 cm de altura \times 6,0 cm de diâmetro, o equivalente a 424 cm^3 ou 0,210 kg, enquanto as de pinus, serradas em ripas, apresentavam $5,0 \times 2,5 \times 15,0 \text{ cm}$, o equivalente e 188 cm^3 ou 0,083 kg. Essas madeiras são comercializadas nesses formatos. Os 32 vasos foram embalados com sacos

plásticos escuros para evitar perda de água por evaporação e mantidos em repouso a 22 ± 2 °C por períodos de 30 e 60 dias. Os brancos foram analisados apenas no período de 60 dias.

O perfil da difusão de íons Cr, Cu e As no solo foi avaliado nos primeiros 3,0 cm que circundavam a madeira. Os solos dos vasos foram amostrados utilizando tubos plásticos cilíndricos 1,0 cm \varnothing \times 20,0 cm, introduzidos verticalmente, rente à madeira, equidistantes, totalizando 8 tubos (tubos A) (Figura 24). Outras duas camadas de tubos (tubos B e C) foram introduzidas rente a esses primeiros tubos, totalizando 24 tubos, constituindo os planos 1 a 8. Os tubos A, B e C formam os raios A, B e C. Os 24 tubos foram retirados dos vasos e seus conteúdos foram divididos em três partes, com profundidades de 5,0, 10,0 e 15,0 cm, denominadas camadas, conforme ilustrado na Figura 24. Ao total, cada vaso gerou 72 amostras a serem analisadas.

As amostras de solo foram mantidas em estufa a 40 °C até massa constante, maceradas, e submetidas a digestão ácida. Em um tubo de ensaio de borosilicato com tampa de rosca, foram adicionados 0,50 g de amostra de solo e 5,00 mL de ácido nítrico ultrapuro concentrado (Synth). A análise foi conduzida como no item 5.1. As condições de análise estão descritas na Tabela 9.

6.5 Tratamento dos dados

O conjunto de dados foi utilizado na elaboração de modelos matemáticos para difusão, utilizando MatLab 7.10.0TM (The Mathworks, Inc., 2010), `cftools` (ambiente interativo para ajuste de dados unidimensionais). O ajuste do coeficiente foi limitado a valores positivos, com limite de confiança $\geq 95\%$ e calculado pelo método não-linear dos mínimos quadrados, usando algoritmos de região de confiança.

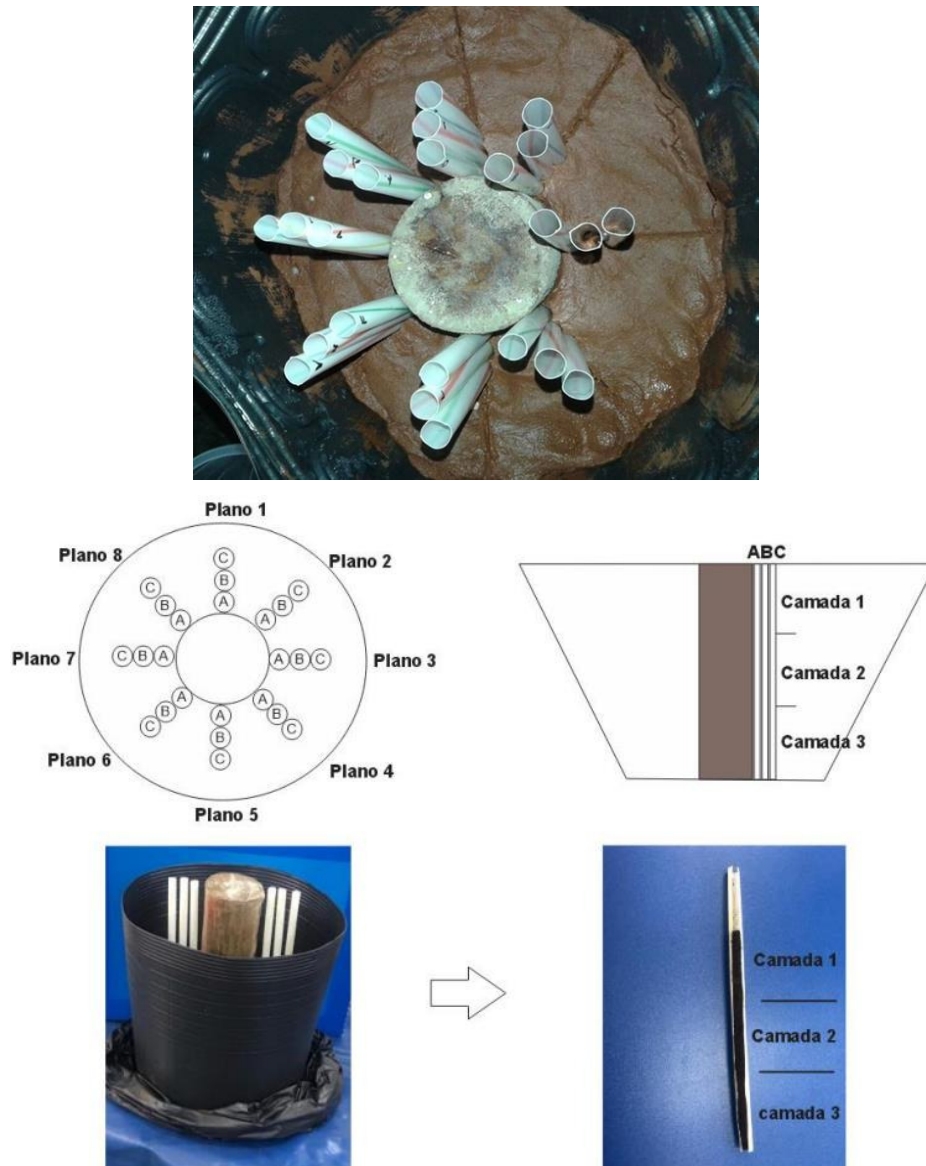


Figura 24 – Experimento de difusão em vasos. (a) tubos plásticos de 1,0 cm Ø utilizados na amostragem do solo; (b) As coletas foram organizadas em planos de 1 a 8 e em distâncias radiais A, B e C, correspondentes a distâncias de 1,0, 2,0, e 3,0 cm da madeira; (c) Profundidades organizadas em camadas: camada 1 de 0,0 a 5,0 cm; camada 2 de 5,0 a 10,0 cm e camada 3 de 10,0 a 15,0 cm de profundidade. Todos os experimentos foram realizados na Universidade Estadual de Londrina

7 Resultados e Discussão

7.1 Caracterização do solo e da madeira

A Tabela 11 apresenta os parâmetros físicos e químicos das amostras de solo nos experimentos de difusão. O solo A foi classificado como de textura argilosa, com 41,5% de argila, 23,0% de silte e 35,5% de areia. O solo B foi classificado como de textura média com 24,0% de argila, 1,5% de silte e 74,5% de areia (SANTOS et al., 2018).

Tabela 11 – Propriedades físicas e químicas dos solos: textura argilosa (A) e textura média (B), utilizados nos experimentos de difusão dos íons Cr, Cu e As contidos na madeira tratada com CCA

	Solo de textura argilosa	Solo de textura média
pH	6,10	4,55
pH _{pcz}	5,90	2,95
CO (%)	2,28	1,08
CTC (cmol _c dm ⁻³)	21,6	9,12
CMU (g _{agua} g ⁻¹ <i>soloseco</i>)	0,36	0,17
Área superficial (m ² g ⁻¹)	43,8	11,0
Densidade seca (g cm ⁻³)	0,532	0,538
Potencial redox - Eh (mV)	531	593

pH_{pcz}: pH no ponto de carga zero; CO: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca catiônica; CMU: capacidade máxima de umidade

Ambos os solos apresentaram pH abaixo de 6,5, sendo o solo de textura média muito mais ácido que o de textura argilosa. O solo de textura argilosa apresentou MO (2,28%) e CTC (21,63 cmol_c dm⁻³) cerca de duas vezes maiores do que o solo de textura média. Segundo Werle et al. (2008), a CTC do solo depende da CO, do tipo e quantidade de argila e do pH. Solos mais argilosos possuem maior CTC devido à superfície carregada negativamente, que atrai íons positivos (RODRIGUES et al., 2020). A maior quantidade de CO contribui para aumentar a CTC do solo, devido ao aumento das cargas negativas provenientes da MO (CIOTTA M.N.AND BAYER et al., 2003). A CMU foi maior para o solo de textura argilosa, 0,36 g_{agua} g⁻¹ *soloseco*, mais saturado em água e com menos oxigênio, comparado ao solo de textura média, 0,17 g_{agua} g⁻¹ *soloseco*. Portanto, a maior concentração de O₂ justifica o maior E_H do solo de textura média, de 593 mV.

Os resultados da composição química do solo por EDXRF constam na Tabela 12. Observa-se que Si, Fe e Al são os principais constituintes em solos. O Fe é o principal componente do solo de textura argilosa, enquanto o solo de textura média apresenta maior quantidade

de Si. Rochas como o basalto originam solos de textura argilosa e com altos teores de ferro, enquanto rochas como o arenito são constituídas principalmente por grãos do mineral quartzo, originando solos ricos em silício (LIMA, 2001). A concentração dos íons Cr, Cu e As, encontrados naturalmente em ambos os solos, e também na madeira tratada e não-tratada e na água ultrapura foi determinada por ICP-MS e está apresentada na Tabela 13. A caracterização química dos solos indicou que antes do experimento de difusão o solo de textura média apresentou $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$ de íons Cr e $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de íons Cu, quantidades superiores às encontradas no solo de textura argilosa. A concentração de íons As ficou abaixo do limite de detecção em ambos os solos.

Tabela 12 – Composição química do solo, em (%) do elemento, determinada por EDXRF

	Solo de textura argilosa	Solo de textura média
Si	20,0	57,6
Fe	55,2	18,8
Al	11,9	18,7
Ti	10,1	3,29
Mn	0,87	0,16
Ca	0,63	0,13
K	0,58	0,40
Cu	0,13	0,07

Tabela 13 – Concentração inicial dos íons Cr, Cu e As (mg kg^{-1}) na madeira tratada e não-tratada, na solução dos solos e na água ultrapura, determinada por ICP-MS

	Cr	Cu	As
Pinus tratado	228 ± 17	132 ± 21	126 ± 7
Pinus não-tratado	$0,037 \pm 0,013$	$0,049 \pm 0,007$	$0,043 \pm 0,003$
Eucaliptos tratado	222 ± 22	$87,2 \pm 13,7$	117 ± 4
Eucaliptos não-tratado	$0,062 \pm 0,007$	$0,065 \pm 0,001$	$0,090 \pm 0,001$
Solução de solo de textura argilosa	$0,11 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	—*
Solução de solo de textura média	$0,23 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,01$	—
Água Ultrapura	—	—	—

—* abaixo do limite de detecção

7.2 Coeficiente de difusão aparente (D_a)

O coeficiente de difusão aparente (D_a), referente aos íons Cr(VI), Cu(II) e As(V), foi determinado para ambos os solos, após o experimento de difusão em fonte planar, a partir da concentração em função da distância percorrida. A quantificação foi realizada por EDXRF. As figuras de mérito referentes à validação do método foram: coeficiente de determinação (R^2),

limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), que são apresentadas na Tabela 14. O LD variou de 7,02 a 18,2 mg kg⁻¹ para o solo de textura argilosa e de 14,3 a 26,4 mg kg⁻¹ para o solo de textura média, a um limite de confiança $\geq 95\%$ e coeficientes de determinação (R^2) $\geq 0,99$. A baixa sensibilidade da técnica, demonstrada pelos elevados valores de LD e LQ, pode ser justificada pelos efeitos de matriz, comuns em análise por EDXRF para amostras sólidas, de alta complexidade e composição heterogênea, como é o caso de solos.

Tabela 14 – Figuras de mérito para validação do método de análise de Cu, Cr e As nas amostras de solo por EDXRF

Solo de textura argilosa			
	Cu	Cr	As
Eq.	$y = 0,0014x + 0,0202$	$y = 0,0014 + 0,0202$	$y = 0,00034x - 0,00023$
R ²	0,998	0,999	0,997
LD	8,36	7,02	18,2
LQ	27,9	23,7	60,5
Solo de textura média			
Eq.	$y = 0,00223x + 0,0745$	$y = 0,00223x + 0,0745$	$y = 0,0120x + 0,0005$
R ²	0,996	0,997	0,998
LD	21,7	26,4	14,3
LQ	72,3	88	47,6

Os coeficientes de difusão aparente Da ficaram na ordem de 10^{-12} m² s⁻¹ e foram maiores para o solo de textura argilosa do que para o de textura média. O Cr(VI) seguido de As(V) apresentaram os maiores Da em ambos os solos e o Cu(II) os menores, conforme descrito na Tabela 15, demonstrando uma maior difusão de crômio e arsênio. A difusão mais lenta dos íons Cu(II) pode ser explicada por seu maior potencial de sorção.

Tabela 15 – Coeficiente de difusão aparente Da (m² s⁻¹) dos íons Cr, Cu e As nas amostras de solo

	Solo de textura argilosa	Solo de textura média
Cr	$3,12(\pm 0,07) \times 10^{-12}$	$1,91(\pm 0,04) \times 10^{-12}$
Cu	$1,42(\pm 0,01) \times 10^{-12}$	$0,89(\pm 0,03) \times 10^{-12}$
As	$2,44(\pm 0,04) \times 10^{-12}$	$1,52(\pm 0,01) \times 10^{-12}$

Propriedades do solo como textura, carga superficial, presença de íons competidores e capacidade de sorção, além de pH, umidade, temperatura e a presença de vegetação, são os principais fatores que afetam a mobilidade das espécies iônicas, devido a possíveis reações de oxidação-redução, dissolução-precipitação e sorção-dessorção (ZAYED; TERRY, 2003; BANKS; SCHWAB A.P.AND HENDERSON, 2006). As cargas negativas na superfície dos constituintes do solo são influenciadas pelo pH e potencializam a sorção de espécies catiônicas (ISLAM et al., 2021). Além disso, a mobilidade dos elementos potencialmente tóxicos no solo

depende de suas formas de ocorrência e dos mecanismos de fixação aos componentes orgânicos e inorgânicos. A possibilidade de tais contaminantes se espalharem e penetrarem na solução do solo representa risco de contaminação de águas subterrâneas e da cadeia alimentar. A matéria orgânica pode formar complexos simples e/ou quelatos com metais potencialmente tóxicos (PIKULA; STEPIEN, 2021). Estudos têm demonstrado uma particular afinidade do Cu(II) com grupos carboxílicos e amino na estrutura complexa da matéria orgânica natural (MON), que atuam como agentes complexantes de carga negativa na superfície do solo (MITCHELL et al., 2018). A maior parte do cobre depositado nos solos é fortemente sorvida nas camadas superficiais, ligada à MO e a minerais de carbonato, ferro e óxidos de manganês (NAKIGULI et al., 2020). Para as espécies de As, grupos orgânicos tiol (-SH) são os sítios mais propícios para uma complexação binária (BISWAS et al., 2019). Langner et al. (2012), aplicando espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), verificaram que praticamente 100% de arsenito estava ligado a grupos tiol, presentes em camadas profundas de uma turfeira minerotrófica.

Além das interações íon-solo, densidade de empacotamento e área superficial afetam os processos de difusão (MITCHELL et al., 2018). A densidade de empacotamento foi similar para os dois solos: $3,99 \text{ g cm}^{-3}$ para o solo de textura argilosa e $3,33 \text{ g cm}^{-3}$ para o de textura média. No entanto, a CMU do solo de textura argilosa foi aproximadamente o dobro, comparada ao solo de textura média: $0,36 \text{ g água g}^{-1}$ solo seco e $0,17 \text{ g de água g}^{-1}$ solo seco. Sabe-se que a difusão iônica é tanto mais eficiente quanto maior o teor de umidade, o que explica os maiores coeficientes de difusão do solo de textura argilosa. Além disso, a área superficial, associada a teor de argila, capacidade de dilatação pela água, porosidade, distância a ser percorrida e volume dos poros, resultou em um valor quatro vezes maior no solo de textura argilosa do que no de textura média (Tabela 11). Tais fatores afetam o movimento de íons nos solos. A macroporosidade, principal atributo físico do solo, responsável pela movimentação da água livre, também está fortemente associada à dinâmica dos solutos. Outro fator que influencia a mobilidade iônica do solo é o pH. O caráter ácido verificado nos dois tipos de solo estudados pode ter contribuído para a mobilização dos íons, sobretudo no solo de textura média, cuja a acidez era muito maior. Como exemplo, Sherene (2010) observou que a mobilidade do chumbo aumentava quando o pH diminuía de 6,0 para 3,0. Geralmente, a mobilidade iônica aumenta em pH abaixo de 5,0, devido ao aumento da concentração de prótons. Condições alcalinas do solo aumentam a precipitação e diminuem a viabilidade de sítios de ligação na matéria orgânica para sorção específica (MITCHELL et al., 2018). Muitos elementos potencialmente tóxicos (EPT) têm suas mobilidades atenuadas ao formarem

precipitados com constituintes do solo, como óxidos, fosfatos e carbonatos (TANG et al., 2013).

O coeficiente de difusão aparente foi determinado a partir do ajuste de uma Gaussiana simples a dados de concentração dos íons após o experimento de difusão. Os perfis difusivos ajustados são apresentados nas Figuras 25 a 30 para os íons Cr(VI), Cu(II) e As(V) em ambos os solos. Como é sabido, a repulsão de ânions, provocada pela superfície carregada negativamente, leva a um efeito de exclusão de ânions (LOON et al., 2007). O PCZ é uma medida da propensão de uma superfície sorver cargas positivas ou negativas. Pode ser definido como o pH necessário para tornar zero a carga da superfície (NOH; SCHWARZ, 1989); é o valor de pH no qual as capacidades de troca catiônica e aniônica são equivalentes (PARKER et al., 1979). A carga elétrica de um solo, e sua magnitude, são fortemente dependentes do pH do solo. Portanto, um solo que possui pH maior que seu pH_{PCZ} apresentará carga superficial negativa. Do contrário, sua carga superficial será positiva (SPOSITO, 1981). Os valores de pH_{PCZ} obtidos para o solo argiloso (5,90) e para o solo arenoso (2,95) foram menores que os valores de pH, 6,10 e 4,55, respectivamente. Logo, ambos os solos apresentam carga superficial negativa e tendem a dessorver ânions e sorver cátions, o que pode causar efeitos de exclusão de ânions mais significativos e, portanto, maiores valores de Da .

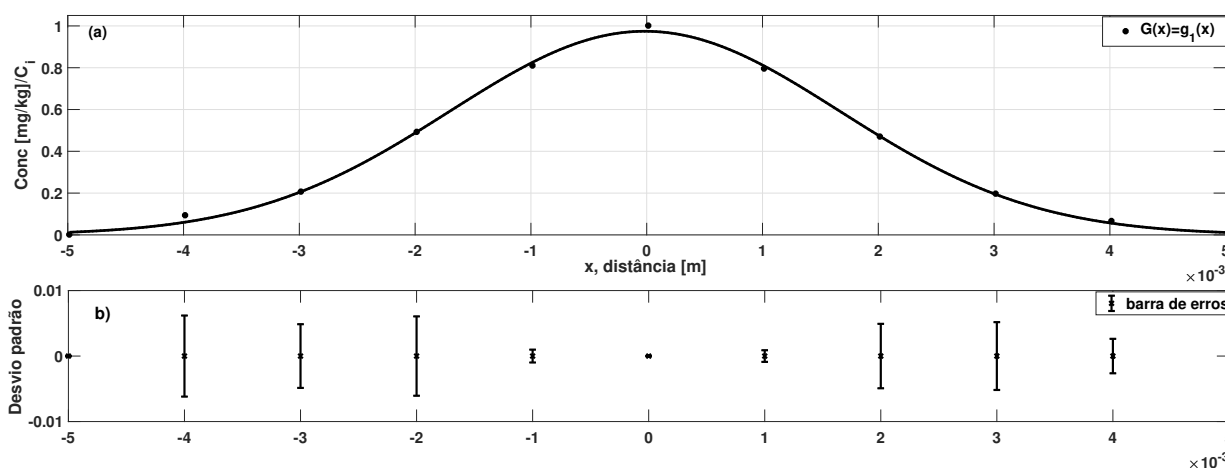


Figura 25 – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cr(VI) no solo de textura argilosa; $Da = 3,12 \pm (0,07) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) barra de erros

Como espécies aniônicas, os íons Cr(VI) e As(V) apresentaram coeficientes de difusão maiores do que íons Cu(II). No entanto, mesmo que carregados negativamente, os ânions de Cr(VI) e As(V) podem interagir com a superfície do solo, apresentando menor difusão do que se esperaria. Observa-se uma interação mais significativa dos oxiânions de As(V) do que dos de Cr(VI), provavelmente devido a coordenações mais fortes, estabelecidas com óxidos de

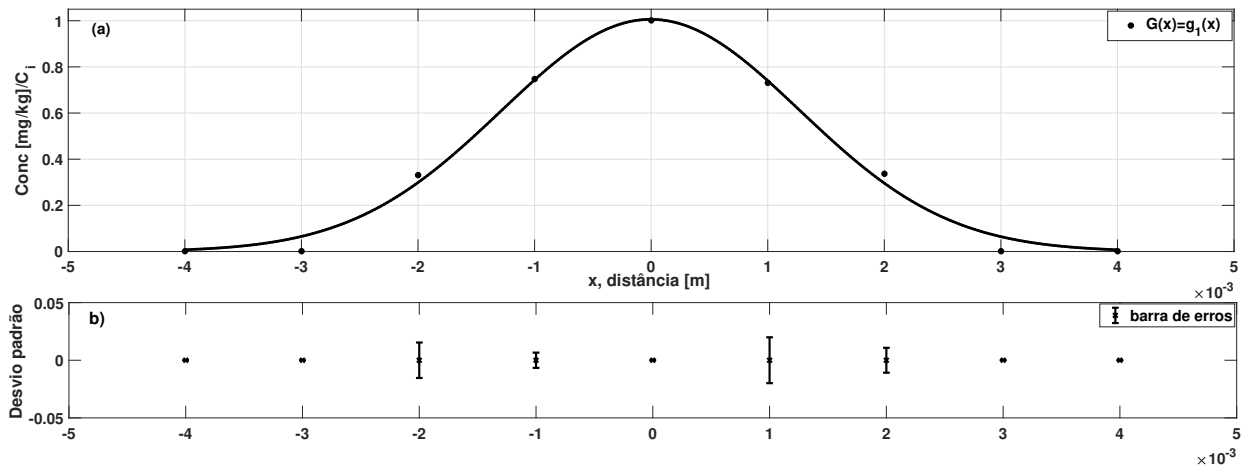


Figura 26 – a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cr(VI) no solo de textur média; $Da = 1,91 \pm (0,04) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros

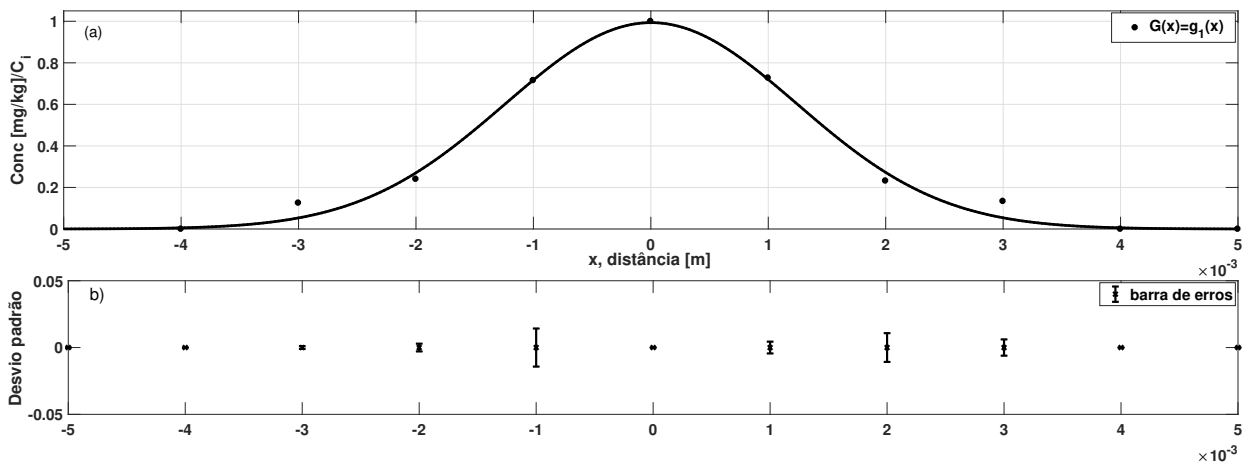


Figura 27 – a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cu(II) no solo de textura argilosa; $Da = 1,42 \pm (0,01) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros

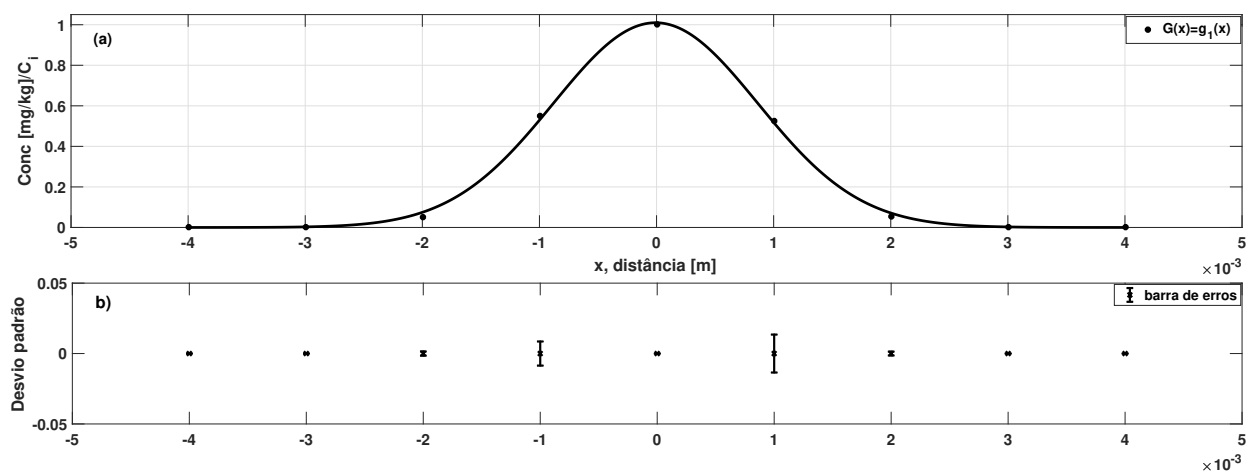


Figura 28 – a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do Cu(II) no solo de textura média; $Da = 0,89 \pm (0,03) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; b) barra de erros

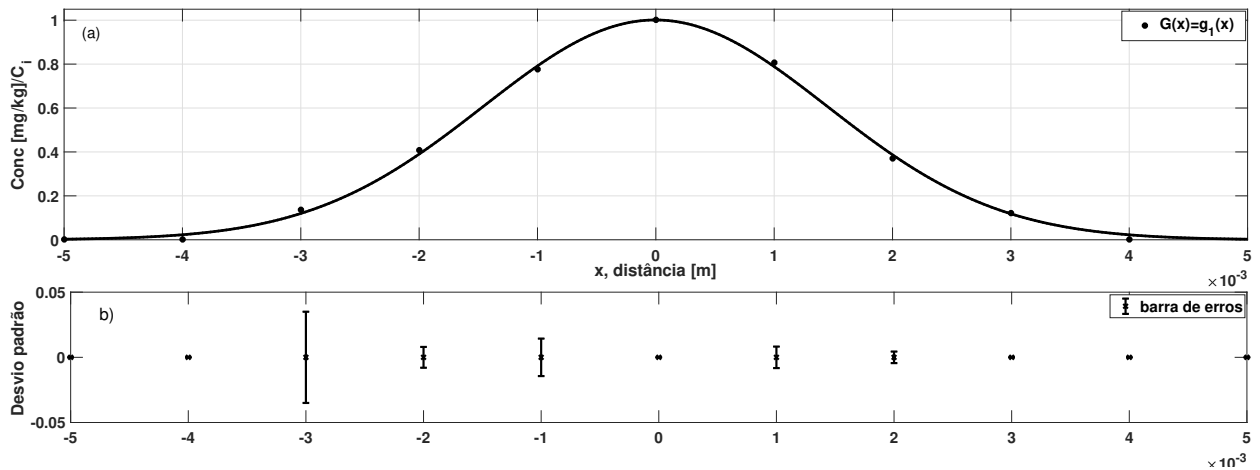


Figura 29 – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do As(V) no solo de textura argilosa; $D_a = 2,44 \pm (0,03) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) barra de erros

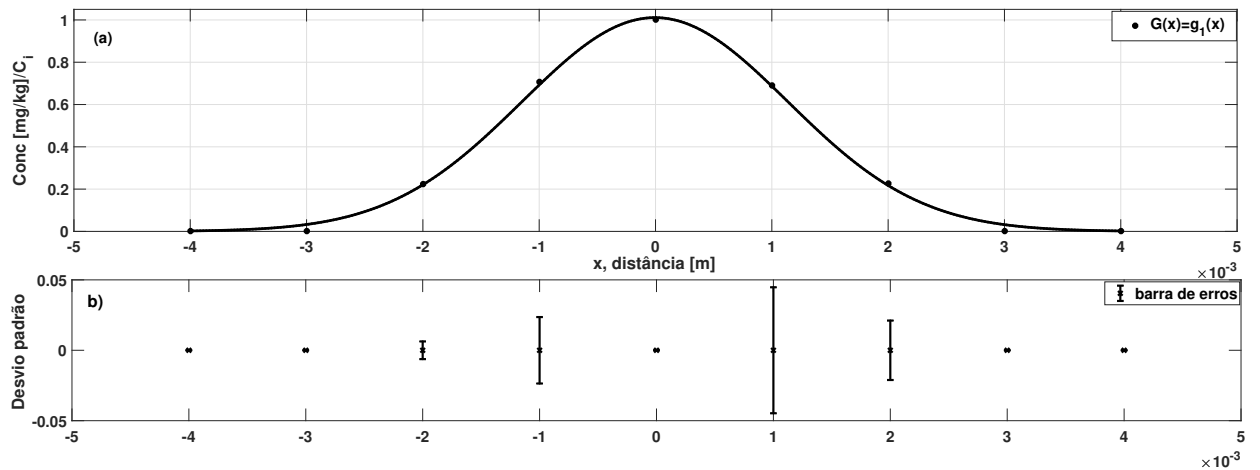


Figura 30 – (a) Ajuste da Gaussiana para a difusão do As(V) no solo de textura média; $D_a = 1,52 \pm (0,01) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) barra de erros

ferro e alumínio em ambos os solos, aumentando a sorção e restringindo a difusão (BISWAS et al., 2019). Da mesma forma, Nakiguli et al. (2020) observaram forte sorção de arsênio em frações trocáveis, orgânicas e residuais. Os processos de sorção de arsênio em óxidos têm sido reconhecidos como um mecanismo de restrição à sua mobilidade.

7.3 Difusão nos vasos

Os resultados dos experimentos da difusão multidirecional nos vasos foram interpretados em associação com os coeficientes de difusão do experimento de difusão horizontal em fonte planar. Gráficos radiais descrevem o perfil de difusão do CCA nos vasos e contribuem para a compreensão da dispersão desses elementos potencialmente tóxicos no solo. Observa-se maior variação nos resultados de difusão multidirecional, devido ao não-controle da direção,

comparado à seringa. Além disso, a matriz complexa e heterogênea da madeira, formada por complexas estruturas organolignocelulósicas, com heterogeneidades químicas (DEUS et al., 2022), associada à natureza complexa do solo, agrega complexidade às interações solo-contaminante. Da mesma forma que Lebow et al. (2006) correlacionaram a porcentagem de As e Cu lixiviados com as propriedades do solo, como concentração de Cu, pH e alumínio trocável, neste estudo também foram estabelecidas algumas correlações. As Tabelas 16 e 17 apresentam as concentrações médias ($n=8$) de íons Cr, Cu e As, dessorvidos da madeira, em cada amostra de solo. Na amostragem foram consideradas três distâncias radiais (r_A , r_B e r_C) e três profundidades, as camadas (C1, C2 e C3). As concentrações médias foram extraídas de gráficos polares, exemplificados nas Figuras 31 e 32, referentes aos experimentos que combinaram os solos de textura média e argilosa com o eucaliptos tratado, durante um período de 30 dias.

Nos experimentos com eucaliptos 30 dias, as concentrações dos íons Cr, Cu e As variaram de 0,170 a 107 mg kg⁻¹, de 0,160 a 132 mg kg⁻¹ e de não-detectado a 3,97 mg kg⁻¹ para o solo de textura argilosa e de 0,020 a 15,3 mg kg⁻¹, de 0,040 a 19,3 mg kg⁻¹ e de não-detectado a 2,420 mg kg⁻¹ para o solo de textura média, respectivamente. Para os experimentos com pinus 30 dias, as concentrações variaram de 0,220 a 88,8 mg kg⁻¹, de 0,150 a 96,0 mg kg⁻¹ e de não-detectado a 13,5 mg kg⁻¹ para o solo de textura argilosa e de 0,030 a 37,4 mg kg⁻¹, de 0,050 a 25,0 mg kg⁻¹ e de não-detectado a 3,68 mg kg⁻¹, para o solo o de textura média, respectivamente. Comparando os resultados das Tabelas 16 e 17, observa-se que a difusão dos íons foi mais pronunciada no solo de textura argilosa do que no de textura média, apresentando uniformidade nas três camadas e diminuição ao longo da distância radial. De maneira geral, as três espécies iônicas apresentaram tendência em se acumular em r_B , nos dois tipos de solo. Enquanto a difusão vertical ocorreu de forma homogênea, a horizontal foi mais limitada aos raios r_A (1,0 cm) e r_B (2,0 cm), praticamente não alcançando o raio r_C (3,0 cm), como ocorreu com os íons As. O grau de contaminação por As nos solos pode ter sido menor que o do Cr e do Cu, devido a uma maior retenção do As nas madeiras, como já havia sido sugerido por (USMAN et al., 2012).

Segundo Lebow et al. (2006), o pH do solo têm uma relação linear bastante positiva com a retenção de CCA na madeira. Para Lebow et al. (2006), íons Cu (II) tendem a uma maior retenção em solos alcalinos, e portanto menor lixiviação, do que em solos ácidos. Ácidos orgânicos no solo podem complexar e lixiviar íons Cu(II). Embora o pH do solo de textura argilosa seja mais elevado que o de textura média, e ambos sejam de caráter ácido, o solo mais

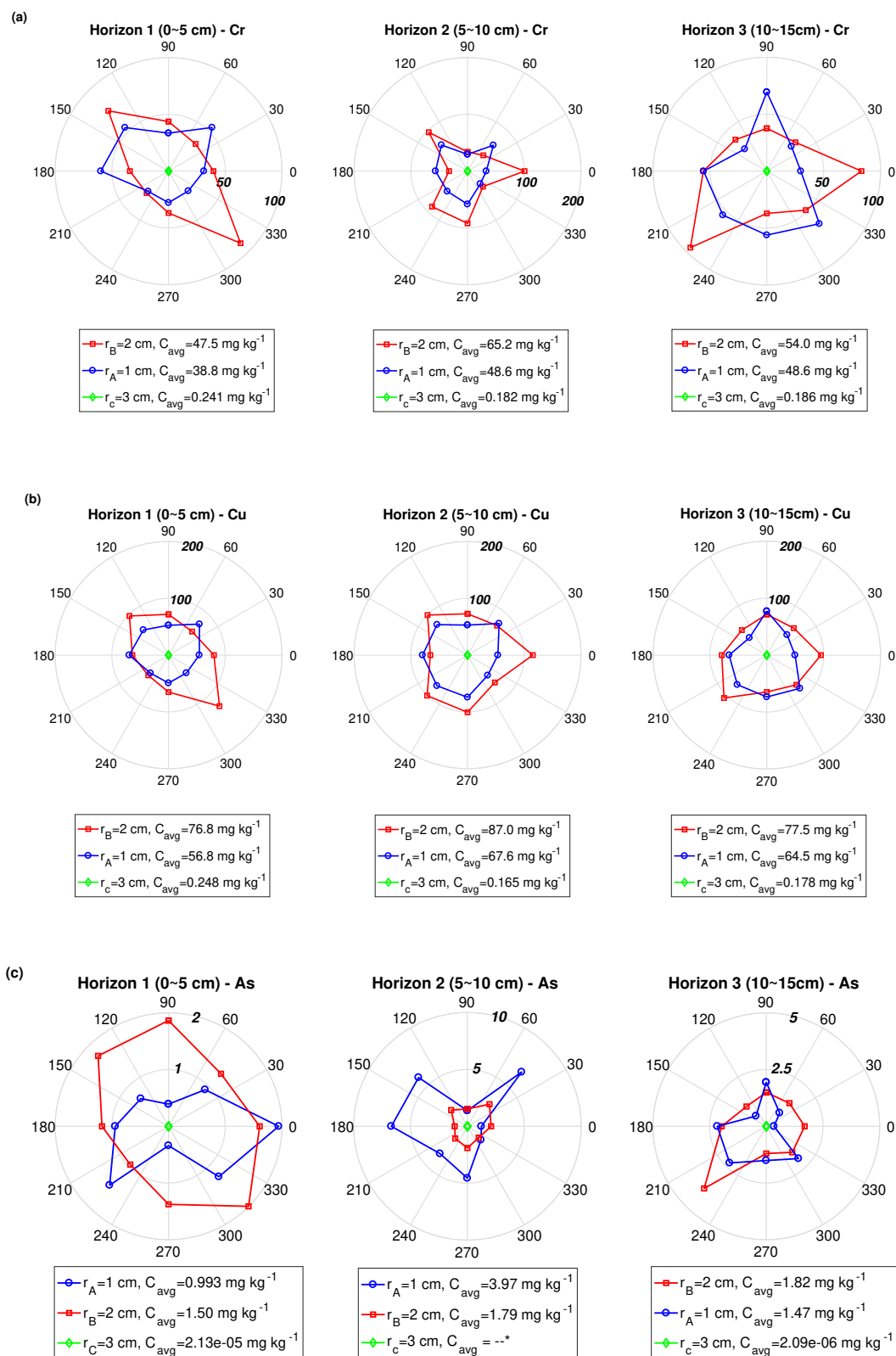


Figura 31 – Dispersão polar do CCA, proveniente do eucaliptos tratado e aplicado ao solo de textura argilosa, durante o experimento de 30 dias, sendo (a) íons Cr, (b) íons Cu e (c) íons As. O CCA se difunde pelas distâncias radiais r_A (1,0 cm; azul), r_B (2,0 cm; vermelho) e r_C (3,0 cm; verde) e pelas Camadas/Horizon C1, C2 e C3 (5,0 cm, 10,0 cm e 15,0 cm de profundidade, respectivamente). Os números em negrito, posicionados sobre as linhas circulares, representam a concentração do CCA

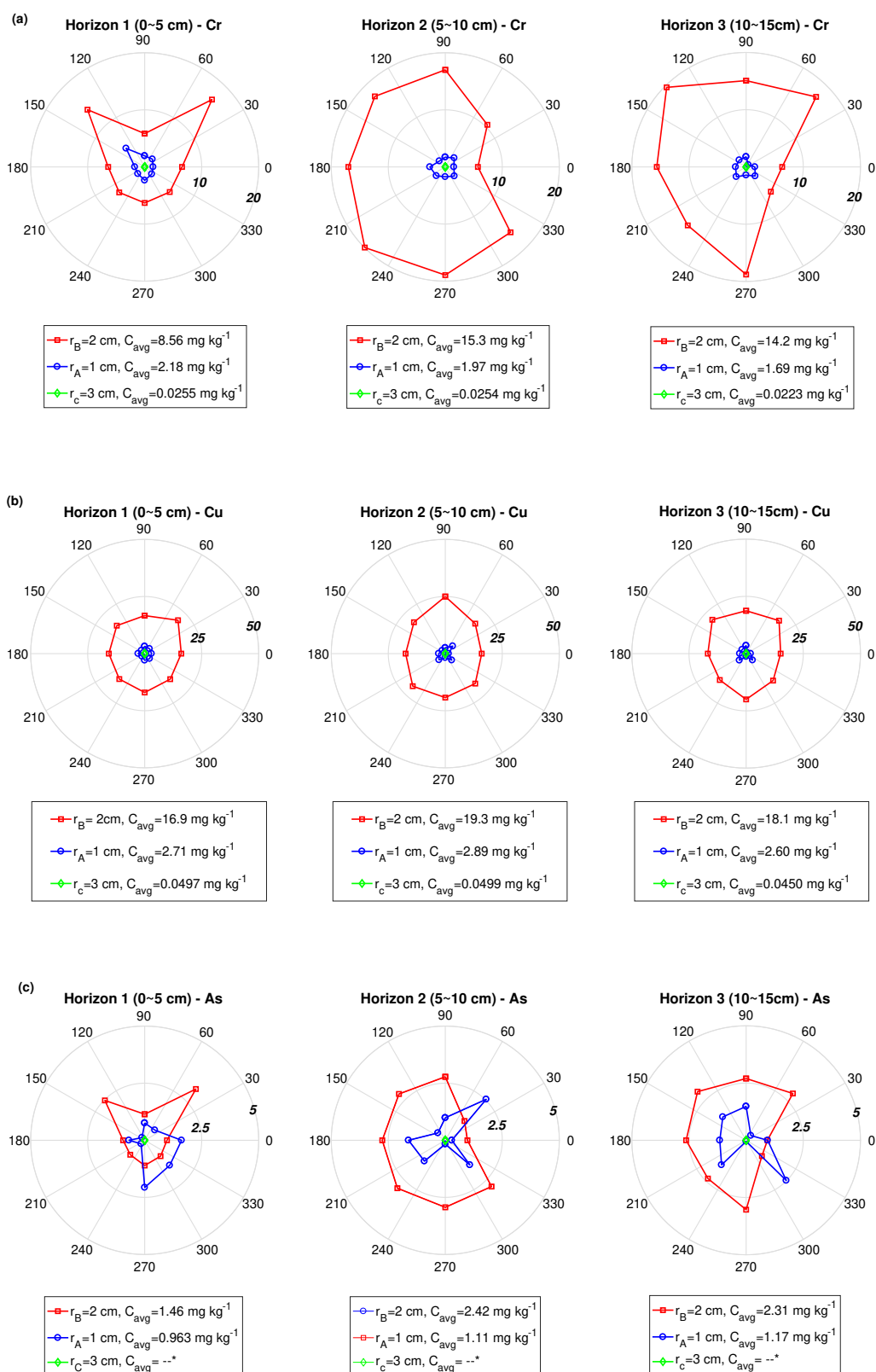


Figura 32 – Dispersão polar do CCA, proveniente do eucaliptos tratado e aplicado ao solo de textura média, durante o experimento de 30 dias, sendo (a) íons Cr, (b) íons Cu e (c) íons As. O CCA se difunde pelas distâncias radiais r_A (1,0 cm; azul), r_B (2,0 cm; vermelho) e r_C (3,0 cm; verde) e pelas Camadas/Horizon C1, C2 e C3 (5,0 cm, 10,0 cm e 15,0 cm de profundidade, respectivamente). Os números em negrito, posicionados sobre as linhas circulares, representam a concentração do CCA

Tabela 16 – Concentração média (mg kg^{-1}) determinada por ICP-MS dos íons Cr, Cu e As nas amostras de solo de textura argilosa (A), combinado com eucaliptos (Euc) e com pinus. Experimentos em duplicata. As amostragens foram realizadas imediatamente após os períodos de difusão de 30 dias (30d) e de 60 dias (60d). C1, C2 e C3 são as camadas correspondentes às profundidades de 5,0, 10,0 e 15,0 cm, respectivamente, e r_A , r_B e r_C os raios difusivos correspondentes a 1,0, 2,0 e 3,0 cm de distância, $n=8$.

Sample	Cromio			Cobre			Arsênio			
	r_A	r_B	r_C	r_A	r_B	r_C	r_A	r_B	r_C	
Solo A Euc 30d	C1	38,8	47,5	0,241	56,8	76,8	0,248	0,993	1,50	– nd
	C2	48,6	65,2	0,182	67,6	87,0	0,165	3,97	1,79	–
	C3	48,6	54,0	0,186	64,5	77,5	0,178	1,47	1,82	–
Solo A Euc 30d'	C1	32,9	80,1	0,180	47,1	98,9	0,176	0,541	1,70	–
	C2	31,3	107	0,181	45,6	132	0,179	0,641	1,46	–
	C3	31,3	67,4	0,170	45,7	93,3	0,170	1,36	1,51	–
Solo A Euc 60d	C1	44,9	77,0	0,191	52,7	96,1	0,259	5,30	1,14	–
	C2	50,4	92,8	0,201	60,4	104	0,381	8,48	1,29	–
	C3	45,5	76,1	0,218	54,2	95,9	0,297	10,8	1,29	–
Solo A Euc 60d'	C1	51,6	45,4	0,191	66,2	64,9	0,259	3,62	0,778	–
	C2	52,3	38,8	0,201	66,6	59,6	0,381	4,40	0,725	–
	C3	51,4	35,7	0,218	67,1	54,4	0,297	8,55	0,666	–
Solo A Pinus 30d	C1	83,1	83,8	0,222	91,5	91,8	0,190	13,5	2,42	–
	C2	88,8	75,1	0,273	96,2	87,7	0,246	11,3	1,89	–
	C3	76,0	77,2	0,149	84,1	90,3	0,148	4,49	4,67	–
Solo A Pinus 30d'	C1	50,5	29,7	0,304	56,6	49,7	0,395	0,699	0,921	–
	C2	52,2	32,0	0,335	56,8	50,8	0,414	0,740	0,951	–
	C3	54,5	31,1	0,298	58,6	48,1	0,370	0,736	0,860	–
Solo A Pinus 60d	C1	38,7	40,9	0,272	48,1	64,3	0,347	0,527	0,641	–
	C2	51,0	44,0	0,334	55,3	69,0	0,416	0,689	0,634	–
	C3	46,0	39,5	0,285	54,3	61,8	0,361	0,853	0,617	–
Solo A Pinus 60d'	C1	41,6	65,2	0,426	54,5	80,5	0,425	0,530	0,711	–
	C2	38,9	46,9	0,397	52,1	66,5	0,395	0,502	0,620	–
	C3	48,3	45,2	0,364	58,9	59,6	0,356	0,582	0,607	–

argiloso apresenta CTC e quantidade de MO cerca de duas vezes maiores do que o solo de textura média. Estas características levam a uma maior mobilidade do Cu(II), com o maior D_a a partir do experimento da seringa, $1,42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, comparado ao solo de textura média, com $0,89 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tanto nas seringas quanto nos vasos, os íons de interesse se difundiram mais rapidamente no solo de textura argilosa que no solo de textura média. No experimento das seringas, o Cr(VI) se difundiu mais rapidamente, seguido por As(V) e Cu(II). No experimento dos vasos, a ordem de maior para menor difusão foi Cu(II), Cr(III/VI) e As(V). Enquanto o experimento da seringa utilizou o dicromato de potássio, com Cr(VI) prontamente disponível, o experimento dos vasos utilizou a madeira tratada inicialmente com Cr(III). No entanto, de

Tabela 17 – Concentração média (mg kg^{-1}) determinada por ICP-MS dos íons Cr, Cu e As nas amostras do solo de textura média arenosa (B), combinado com eucaliptos (Euc) e com pinus. Experimentos em duplicata. As amostragens foram realizadas imediatamente após os períodos de difusão, 30 dias (30d) e 60 dias (60d). C1, C2 e C3 são as camadas correspondentes às profundidades de 5,0, 10,0 e 15,0 cm, respectivamente, e r_A , r_B e r_C os raios difusivos, correspondentes a 1,0, 2,0 e 3,0 cm de distância, $n=8$

Sample	Crômio			Cobre			Arsênio			
	r_A	r_B	r_C	r_A	r_B	r_C	r_A	r_B	r_C	
Solo B Euc 30d	C1	2,18	8,56	0,026	2,71	16,9	0,050	0,963	1,46	– nd
	C2	1,97	15,3	0,025	2,89	19,3	0,050	1,11	2,42	–
	C3	1,69	14,2	0,022	2,60	18,1	0,045	1,17	2,31	–
Solo B Euc 30d'	C1	2,00	8,50	0,030	2,6	18,2	0,059	1,26	1,27	–
	C2	2,20	7,73	0,026	3,14	16,9	0,052	1,56	1,13	–
	C3	2,18	7,40	0,025	3,03	16,5	0,051	1,44	1,10	–
Solo B Euc 60d	C1	1,83	14,6	0,135	2,61	17,9	0,060	0,351	2,55	–
	C2	1,79	17,9	0,144	2,50	20,1	0,060	0,385	2,97	–
	C3	2,23	16,4	0,148	3,54	17,8	0,063	2,09	2,63	–
Solo B Euc 60d'	C1	1,47	17,6	0,131	2,22	21,5	0,057	0,451	2,63	–
	C2	1,46	17,2	0,145	2,28	21,3	0,063	1,66	2,58	–
	C3	1,39	11,3	0,131	2,05	18,1	0,057	1,97	1,56	–
Solo B Pinus 30d	C1	37,4	10,7	0,035	11,3	20,4	0,067	1,17	2,01	–
	C2	16,0	14,6	0,036	21,6	25,0	0,069	3,68	2,72	–
	C3	7,68	11,1	0,037	15,9	19,2	0,072	2,54	1,90	–
Solo B Pinus 30d'	C1	3,61	13,0	0,125	7,80	21,9	0,054	0,534	2,33	–
	C2	4,15	14,9	0,124	11,3	20,5	0,051	1,30	2,22	–
	C3	4,15	15,5	0,142	11,5	21,5	0,060	1,35	2,15	–
Solo B Pinus 60d	C1	7,02	17,1	0,025	9,67	22,0	0,040	2,94	2,56	–
	C2	6,92	13,8	0,027	10,3	19,4	0,050	2,66	1,97	–
	C3	7,36	17,3	0,021	10,9	21,5	0,043	4,04	2,23	–
Solo B Pinus 60d'	C1	4,34	16,2	0,030	10,3	21,4	0,053	2,55	2,23	–
	C2	4,65	12,2	0,030	10,8	19,2	0,054	2,97	1,68	–
	C3	5,02	15,7	0,035	11,8	20,8	0,059	3,86	2,26	–

acordo com o diagrama de Pourbaix na Figura 33, pode-se observar que Cr(III) tende a se oxidar a Cr(VI), devido às condições ambientais nas quais a madeira foi empregada: solo de textura argilosa ($\text{pH } 6,10$ e E_H 531 mV) e solo de textura média ($\text{pH } 4,55$ e E_H 593 mV). Nas condições estudadas, as espécies $(\text{HCrO}_4)^-$ e $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ coexistem em equilíbrio, enquanto a espécie Cr(III) predomina somente em pH inferior a 4,0 (BISWAS et al., 2021). Assim, sugere-se que no experimento dos vasos, o crômio primeiro se oxida de Cr(III) a Cr(VI) e depois se difunde. De acordo com Biswas et al. (2021), o Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI) pela ação do MnO_2 . O processo envolve três etapas, a) adsorção do Cr(III) nos locais de superfície que contenham MnO_2 , b) oxidação do Cr(III) a Cr(VI) e c) dessorção do Cr(VI). Além disso, em um processo competitivo, a retenção dos íons Cr(III) ao ocupar sítios ativos,

pode ter facilitado a difusão de Cu(II) nos vasos. Alguns estudos têm comparado a sorção competitiva entre Cr(III) e Cu(II) em diversos materiais sorventes como solos da Estônia (ALUMAA et al., 2001), caulinita e mica (COVELO et al., 2007), complexos organominerais e ferrihidrita, um óxido de ferro bastante encontrado em solos e sedimentos (ZHU et al., 2010) e bentonita (CHEN et al., 2015), todos com sorção preferencial para o Cr(III).

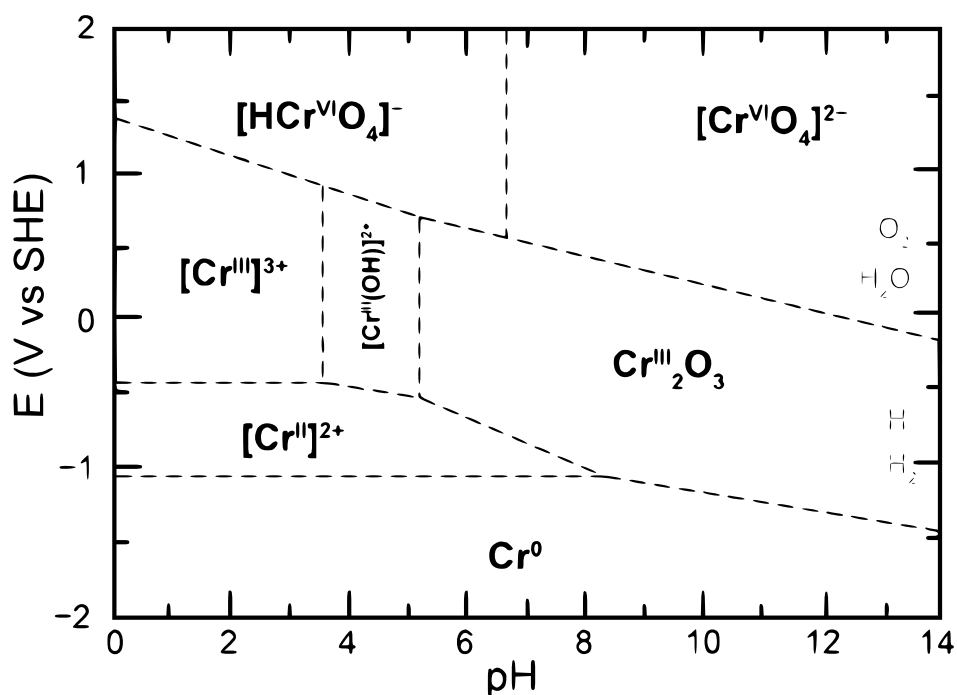


Figura 33 – Diagrama de Pourbaix do sistema crômio-água mostrando as principais espécies de crômio termodinamicamente estáveis em função do pH e E_H em Volts V (STERN et al., 2020)

De acordo com as Tabelas 16 e 17, o tipo de madeira utilizada, eucaliptos ou pinus, apresentou diferenças quanto à contaminação dos solos por CCA. Comparando as duas madeiras para o mesmo tipo de solo, de maneira geral, a difusão do CCA foi mais pronunciada nos experimentos que utilizaram o pinus. Por exemplo, no experimento: solo de textura argilosa – 30 dias da Tabela 16, a concentração de íons Cr na distância radial de 1,0 cm (r_A) foi 1,8 vezes maior com pinus tratado. O mesmo foi observado no solo de textura média. Os experimentos com pinus mostraram uma difusão de CCA mais pronunciada do que aqueles com eucaliptos. Por apresentar um volume aproximadamente 2,5 vezes menor que o do eucaliptos, esperava-se que a difusão do CCA proveniente do pinus fosse menor. No entanto, é importante observar que as amostras de pinus utilizadas eram ripas serradas e apresentavam maiores áreas superficiais que os troncos de eucaliptos, naturalmente cilíndricos, podendo ter liberado maior quantidade de contaminantes para os solos.

Poucas alterações foram observadas nos experimentos com duração de 60 dias. Apenas uma maior lixiviação dos contaminantes em relação ao período de 30 dias, indicando que um estado estacionário foi alcançado, mas a difusão dos íons pode continuar. Nesse período, as concentrações totais de Cr(VI), Cu(II) e As(V) no entorno da madeira variaram de 0,190 a 93,0 mg kg⁻¹, de 0,260 a 104,00 mg kg⁻¹ e de (-) a 10,8 mg kg⁻¹ para o solo de textura argilosa e de 0,130 a 17,9 mg kg⁻¹, de 0,060 a 21,5 mg kg⁻¹ e de (-) a 3,28 mg kg⁻¹ para o solo de textura média, respectivamente.

As massas das madeiras utilizadas foram extrapoladas para 1 ton para estimar o grau de contaminação em uma escala de uso real. A contaminação em quantidade de contaminante aumentaria aproximadamente 4.800 vezes para o eucaliptos e 12.000 vezes para o pinus. A lixiviação de CCA no solo é preocupante porque, dependendo de sua extensão, pode reduzir a fertilidade do solo, contaminar águas subterrâneas e apresentar um perigo para a saúde animal, porque esses contaminantes podem permanecer no solo por muito tempo (ROBINSON et al., 2006).

O baixo custo e a facilidade de obtenção, associados à capacidade de substituir as madeiras nativas, também chamadas de madeira de lei, cuja exploração é proibida, fazem do pinus e do eucaliptos tratado, madeiras de reflorestamento largamente utilizadas. Uma alternativa para a substituição dessas madeiras seria o uso de mourões de concreto, muito utilizados na construção de cercas. No entanto, não apenas o custo desses materiais é mais elevado, como também há problemas ambientais em sua produção. Enquanto o mourão de eucaliptos custa entre R\$29,00 e R\$43,00 a unidade (3 m de altura, com 8 a 10 cm de diâmetro), o mourão de concreto sai entre R\$75,00 e R\$99,00 a unidade (3 metros de altura, com dimensões 10×10 cm).

Conclusões

Dentre os resultados mais significativos, podemos destacar os coeficientes de difusão aparente Da para as espécies mais estáveis, tóxicas e móveis no ambiente, Cr(VI), Cu(II) e As(V), na ordem de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, maiores para o solo de textura argilosa do que para o de textura média. O Da , obtido pelo método fonte planar, demonstrou Cr(VI) como o íon de maior potencial difusivo, seguido de As(V) e Cu(II). No experimento dos vasos, uma provável sorção competitiva entre as espécies Cr(III) e Cu(II) pode ter acelerado a difusão dos íons Cu(II), modificando o potencial difusivo, com uma ordem decrescente de Cu(II), Cr(III/VI) e As(V). Também vale ressaltar a tendência que o Cr(III) tem em se oxidar a Cr(VI), devido às condições ambientais nas quais a madeira foi empregada: solo de textura argilosa (pH 6,10 e E_H 531 mV) e solo de textura média (pH 4,55 e E_H 593 mV). A lixiviação de arsênio e cromo hexavalente, conhecidos por sua alta toxicidade ambiental, pode atingir os lençóis freáticos. Os resultados aqui apresentados, demonstraram o grande potencial poluidor de eucaliptos e pinus tratado com CCA. A lixiviação dos contaminantes é mais pronunciada nos solos mais argilosos, cuja capacidade de retenção de água é maior. Além disso, o tipo de tratamento de superfície que a madeira recebe influencia no seu potencial de contaminação. Por exemplo, o pinus serrado apresenta maior potencial poluidor que o eucalipto cilíndrico, devido à sua maior área superficial. Os resultados permitem alertar sobre a contaminação ambiental causada pela difusão de íons potencialmente tóxicos em solos a partir de madeiras tratadas com CCA, e espera-se estimular a indústria, pautada em regulação ambiental, modificar o tratamento da madeira para uma forma mais aceitável para o ambiente.

Considerações finais

PIPT têm sido alvo de grande preocupação com relação aos riscos ambientais, equilíbrio ecológico e seres vivos. Esta tese de doutorado foi dedicada ao estudo da difusão de algumas espécies dos elementos selênio, cromo, cobre e arsênio, bem como suas transformações no meio. Além do descarte ambiental indevido, é de interesse científico e ambiental, compreender as interações estabelecidas entre os contaminantes e a matriz na qual os mesmos foram inseridos. Muitos processos tendem a ocorrer em matrizes ambientais. Reações de oxidação-redução, dissolução-precipitação, sorção-dessorção são alguns desses processos. Espécies inicialmente descartadas podem ser convertidas em outras espécies e sofrer alterações quanto à dinâmica e mobilidade no ambiente. Nesse sentido, a modelagem matemática se aplica na descrição e compreensão do comportamento ambiental dos contaminantes e na previsão do potencial poluidor.

A partir da realização de experimentos difusivos, aplicando o método de fonte planar adaptado, verificou-se a tendência à auto conversão das espécies Se(IV) e Se(VI) em bentonita brasileira saturada com água na CMU. A obtenção de uma gaussiana dupla, a partir dos dados da difusão, associada aos resultados de especiação e os valores de E_H e pH da bentonita na CMU, sugere a coexistência/interconversão das duas espécies. Nessas condições, o Se(IV) se difunde na ordem de 10^{-12} e o Se(VI) $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. O conhecimento acerca das interconversões é um fator limitante para aplicações tecnológicas de bentonitas, a depender do tipo de aplicação.

Da mesma maneira, estudos difusivos demonstraram o potencial de difusão em solos das espécies mais tóxicas de cromo, cobre e arsênio, provenientes do uso de madeiras tratadas. Verificou-se que o Cr(VI) se difunde mais rapidamente que o As(V), que se difunde mais rapidamente que o Cu(II), tanto em solos de texturas mais argilosas quanto em solos de textura média. A difusão é favorecida nos solos mais argilosos, devido à maior CMU. Em experimento de escala maior, realizado em vasos, verificou-se que o comportamento difusivo foi diferente. A ordem de difusão foi Cu(II), Cr(III/VI) e As(V), devido a uma provável sorção competitiva entre as espécies Cr(III) e Cu(II). No entanto, tanto no experimento de fonte planar, quanto no dos vasos, ficou claro o potencial poluidor das madeiras tratadas com CCA, fonte de cromo, cobre e arsênio. A lixiviação de arsênio e cromo hexavalente, conhecidos por sua alta toxicidade ambiental, pode atingir os lençóis freáticos.

Bibliografia

- AHONEN, L.; TILJANDER, M.; KIVIKOSKI, H.; LAAKSONEN, R. *Quality assurance of the bentonite material*. Olkiluoto, Finland, 2008. Citado na página 58.
- ALAM, M.; ALSHEHRI, T.; WANG, J.; SINGERLING, S. A.; ALPERS, C. N.; BAALOUSHA, M. Identification and quantification of Cr, Cu, and As incidental nanomaterials derived from cca-treated wood in wildland-urban interface fire ashes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 445, p. 130608, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 80.
- ALDABA, D.; GUTIÉRREZ, M. G.; AO T. RIGOL, A. A.; VIDAL, M. Transport of radioselenium oxyanions by diffusion in unsaturated soils. *Radiochimica Acta*, v. 103, n. 7, p. 501–511, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 33, 43 e 68.
- ALDABA, D.; GUTIÉRREZ, M. G.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: Planar-source versus half-cell methods. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 5966–5971, 2010. Citado 7 vezes nas páginas 22, 33, 34, 35, 36, 51 e 85.
- ALDABA, D.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from spain comparison with batch sorption data. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 1072–1079, 2010. Citado 7 vezes nas páginas 22, 34, 35, 36, 61, 66 e 85.
- ALONSO, U.; MISSANA, T.; GUTIÉRREZ, M.; PATELLI, A.; SIITARI-KAUPPI, M.; RIGATO, V. Diffusion coefficient measurements in consolidated clays determined by RBS micro-scale profiling. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 477–484, 2009. Citado na página 49.
- ALONSO, U.; MISSANA, T.; GUTIÉRREZ, M.; PATELLI, A.; ALBARRAN, N.; RIGATO, V. Colloid diffusion coefficients in compacted and consolidated clay barriers: Compaction density and colloid size effects. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 36, p. 1700–1707, 2011. Citado na página 34.
- ALUMAA, P.; STEINNES, E.; KIRSO, U.; PETERSELL, V. Heavy metal sorption by different estonian soil types at low equilibrium solution concentrations. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, v. 50, n. 2, p. 104–115, 2001. Citado na página 101.
- APPELO, C. A. J.; LOON, L. R. V.; WERSIN, P. Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 1201–1219, 2010. Citado na página 61.
- ARDINI, F.; DAN, G.; GROTTI, M. Arsenic speciation analysis of environmental samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, The Royal Society of Chemistry, v. 35, p. 215–237, 2020. Available on: <http://dx.doi.org/10.1039/C9JA00333A>. Citado na página 30.
- BAILEY, L.; LEKKERKERKER, H. N. W.; MAITLAND, G. C. Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 222–236, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 32.

- BANKS, M.; SCHWAB A.P.AND HENDERSON, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, v. 62, p. 255–264, 2006. Citado na página 91.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373–380, 1951. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 84.
- BEAUWENS, T.; CANNIERE, P. D.; MOORS, H.; WANG, L.; MAES, N. Studying the migration behaviour of selenate in boom clay by electromigration. *Engineering Geology*, v. 77, p. 285–293, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 42, 43, 64 e 68.
- BEIGUELMAN, B. *Curso Prático de Bioestatística*. 4 ed. ed. Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Genética, 1996. Citado na página 63.
- BERTOLINO, F.; TORRIERO, A. A. J.; SALINAS, E.; OLSINA, R.; MARTINEZ, L. D.; RABA, J. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon. *Anal. Chim. Acta*, v. 572, p. 32–38, 2006. Citado na página 26.
- BIAN, W.; QI, X.; WANG, H.; ZHANG, X.; YUE, C.; MENG, S.; LIU, L. Diffusion behavior of se(iv) and re(vii) in biotite: effects of dry density and ionic strength. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 332, n. 11, p. 4413–4425, 2023. ISSN 1588-2780. Citado na página 34.
- BISWAS, A.; BESOLD, J.; SJÖSTEDT, C.; GUSTAFSSON, J.; SCHEINOST, A.; PLANER-FRIEDRICH, B. Complexation of arsenite, arsenate, and monothioarsenate with oxygen-containing functional groups of natural organic matter: An XAS study. *Environ. Sci. Technol.*, v. 53, n. 18, p. 10723–10731, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 95.
- BISWAS, S. U.; KARMAKAR, K.; SAHA, B. Oxidation-reduction reactions in geochemistry. *Vietnam J. Chem*, v. 59, n. 2, p. 133–145, 2021. Citado na página 100.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; E., T. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 84.
- CADINI, F.; ZIO, E. Simulaton of reactive diffusion in clays a continuous-time markovian particle-tracking scheme. *Journal Phys. Chem*, n. 117, p. 18510–18519, 2013. Citado na página 34.
- CHEN, W. G.; HE, Y.; YE, W.; JIA, L. Competitive adsorption characteristics of Na(I)/Cr(III) and Cu(II)/Cr(III) on GMZ bentonite in their binary solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, n. 3, p. 335–339, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 101.
- CHEN, Y. T.; CHEN, M. C. Using chi-square statistics to measure similarities for text categorization. *Expert Systems with Applications*, v. 38, n. 0, p. 3085–3090, 2011. Citado na página 63.
- CHRISTOFORO, A.; FERRO, F.; ARROYO, F.; ARAÚJO, V.; ICIMOTO, F.; SANTOS, H.; LAHR, F. Chromated copper borate influence on physical and mechanical properties of oriented strand boards using schizolobium amazonicum wood specie. *Construction and Building Materials*, v. 356, p. 129237, 2022. ISSN 0950-0618. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 80.

- CIOTTA M.N. AND BAYER, C.; FONTOURA, S.; ERNANI, P.; ALBUQUERQUE, J. Soil organic matter and cation exchange capacity increase in a low activity clay soil under no-tillage system. *Cienc. Rural*, v. 33, n. 6, p. 1161–1164, 2003. Citado na página 89.
- COELHO, N. M. M.; BACCAN, N. Determination of selenium in urine by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Eclética Química*, v. 29, n. 1, p. 07 – 14, 2004. Citado na página 56.
- COLLINS, J. F.; KLEVAY, L. M. Copper. *Advances in Nutrition*, v. 02, n. 06, p. 520–522, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 30.
- COMINETTI, C.; COZZOLINO, S. M. F. Recomendações de nutrientes. In: _____. [S.l.]: Manole, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- COSTAS, C. F.; PALANTI, S.; CHARPENTIER, J. P. SANROMAN, M. A.; MOLDES, D. A sustainable treatment for wood preservation: Enzymatic grafting of wood extractives. *ACS Sustainable Chem. Eng*, n. 17, p. 75577567, 2017. Citado na página 81.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Haz. Mat.*, v. 140, n. 1, p. 308 – 315, 2007. Citado na página 101.
- COZZOLINO, S. M. F. *Biodisponibilidade de nutrientes*. 6^o edição. ed. Barueri: Editora Manole Ltda, 2020. 903 p. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Second edition. New York: Formerly of Brunel University Uxbridge, 1975. Citado 4 vezes nas páginas 14, 37, 38 e 66.
- CUI, X.; LIAO, J.; LIU, H.; TANG, W.; TIE, C.; TIAN, S.; LI, Y. Adsorption of phenols from aqueous solution with a pH-sensitive surfactant-modified bentonite. *Separations*, v. 11, n. 06, p. 523, 2023. Citado na página 31.
- CURTI, E.; AIMOZ, L.; KITAMURA, A. Selenium uptake onto natural pyrite. *Journal Radioanal Nuclear Chemistry*, v. 295, p. 1655–1665, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 64.
- DEUS, D. A.; ZAU, A. S.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; ABREU, H. S.; GAMA, D. C. Lignina: uma importante tecnologia química da madeira. *e-Acadêmica*, v. 03, n. 03, 2022. Citado na página 96.
- DOBRAN, S.; ZAGURY, G. J. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Sci. Total Environ.*, v. 364, n. 1-3, p. 239–250, 2006. Citado na página 81.
- EL-NAGGAR, A.; MOSA, A.; AHMED, N.; NIAZI, N. K.; YOUSAF, B.; SARKAR, B.; RINKLEBE, J.; CAI, Y.; CHANG, S. X. Modified and pristine biochars for remediation of chromium contamination in soil and aquatic systems. *Chemosphere*, v. 303, p. 134942, 2022. ISSN 0045-6535. Citado na página 28.
- EPA. “*Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*.”. United States, 1996. Citado na página 84.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. United States of America: CRC Press, 2003. 534p p. Citado na página 74.

- FACCO, D. B.; TRENTIN, E.; DRESCHER, G. L.; HAMMERSCHMITT, R. K.; CERETTA, C. A.; DA, L. S. S.; BRUNETTO, G.; FERREIRA, P. A. A. Chemical speciation of copper and manganese in solution of a copper-contaminated soil and young grapevine growth with amendment application. *Pedosphere*, v. 33, n. 3, p. 496–507, 2023. ISSN 1002-0160. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016022000662>. Citado na página 29.
- FENG, Z.; GAO, Z.; WANG, Y.; WU, T.; LI, Q. Application of machine learning to study the effective diffusion coefficient of Re(VII) in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, v. 243, p. 107076, 2023. ISSN 0169-1317. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131723002636>. Citado na página 33.
- FERRARINI, S. F.; SANTOS, H. S.; MIRANDA, L. G.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. J. R.; MAIA, S. M. Classification of waste wood treated with chromated copper arsenate and boron/fluorine preservatives. *Química Nova*, SciELO, v. 35, n. 9, p. 1767–1771, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 80.
- FLEMMING, C.; TREVORS, J. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water Air Soil Pollut*, n. 44, p. 143–158, 1989. Citado na página 29.
- GEORGAKI, M. N.; CHARALAMBOUS, M. Toxic chromium in water and the effects on the human body: a systematic review. *Journal of Water and Health*, v. 21, n. 2, p. 205–223, 2022. ISSN 1477-8920. Citado na página 22.
- GOSSELIN, M.; ZAGURY, G. J. Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils. *Chemosphere*, v. 238, p. 124557, 2020. Citado na página 81.
- GRESS, J.; OLIVEIRA, L. M. d.; SILVA, E. B. d.; LESSL, J. M.; WILSON, P. C.; TOWNSEND, T.; MA, L. The aim of this study was to determine the bioavailability of metals in field soils contaminated with chromated copper arsenate (CCA). *Environment International*, v. 82, p. 35–40, 2015. Citado na página 80.
- GUO, D.; WAN, Y.; LI, J.; LIU, R.; LIU, L.; XUE, Q. Comparative assessment of modified bentonites as retardation barrier: adsorption performance and characterization. *Environmental Earth Sciences*, v. 82, n. 2, 2023. ISSN 1866-6299. Citado na página 33.
- GUO, H.; ERIK, V.; BACHTIAR, R.; JAVIER, H.; MARKUS, H.; FRANCIS, W. M. R. S.; BURGERT, I. Non-biocidal preservation of wood against brown-rot fungi with a TiO₂/Ce xerogel. *Green Chem.*, n. 20, p. 1375–1382, 2018. Citado na página 81.
- GUTIÉRREZ, M. G.; CORMENZANA, J. L.; MISSANA, T.; MINGARRO M. AND ALONSO, U.; SAMPER, J. Diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay from the Meuse/Haute-Marne URL, France. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 33, p. 125–130, 2008. Citado na página 34.
- GUTIÉRREZ, M. G.; CORMENZANA, J. L.; MISSANA, T.; ALONSO, U.; MINGARRO, M. Diffusion of strongly sorbing cations (⁶⁰Co and ¹⁵²Eu) in compacted FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 36, p. 1708–1713, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 22, 33, 34, 35, 43 e 51.
- GUTIÉRREZ, M. G.; MISSANA; MARTIN, P. L.; SEDANO, L. A.; CORMENZANA, J. L. Diffusion experiments with compacted powder/pellets clay mixtures. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 57–64, 2004. Citado na página 36.

- HAN, D. S.; BATCHELOR, B.; ABDEL-WAHAB, A. XPS analysis of sorption of selenium (IV) and selenium (VI) to mackinawite (FeS). *Environmental progress & Sustainable*, v. 32, n. 01, p. 84–93, 2013. Citado na página 25.
- HOPP, L.; NICO, P. S.; MARCUS, M. A.; PEIFFER, S. Arsenic and chromium partitioning in a podzolic soil contaminated by chromated copper arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 17, n. 42, p. 6481–6486, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 80.
- HUANG, J.; HUANG, X.; JIANG, D. Phosphorus can effectively reduce selenium adsorption in selenium-rich lateritic red soil. *Science of The Total Environment*, v. 906, p. 167356, 2024. ISSN 0048-9697. Citado na página 26.
- HYMER, C. B.; CARUSO, J. A. Selenium speciation analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, v. 1114, p. 1–20, 2006. Citado na página 26.
- IDEMITSU, K.; KOZAKI, H.; YUHARA, M.; ARIMA, T.; INAGAKI, Y. Diffusion behavior of selenite in purified bentonite. *Progress in Nuclear Energy*, v. 92, p. 279–285, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 22, 42 e 43.
- IIDA, Y.; YAMAGUCHI, T.; TANAKA, T. Experimental and modeling study on diffusion of selenium under variable bentonite content and porewater salinity. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 48, n. 8, p. 1170–1183, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 71.
- ISLAM, M. R.; SANDERSON, P.; JOHANSEN, M. P.; PAYNE, T. E.; NAIDU, R. The influence of soil properties on sorption-desorption of beryllium at a low level radioactive legacy waste site. *Chemosphere*, v. 268, p. 129338, 2021. ISSN 0045-6535. Citado na página 91.
- IUPAC. *Heavy metals— a meaningless term?* v. 74, n. 5, p. 793 - 807. Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry. CLINICAL CHEMISTRY SECTION, COMMISSION ON TOXICOLOGY. The Edinburgh Centre for Toxicology, 43 Mansionhouse Road, Edinburgh EH9 2JD, Scotland, United Kingdom., 2002. Citado na página 65.
- KALLEN, C. van der; GOSSELIN, M.; ZAGURY, G. J. Oral and inhalation bioaccessibility of metal(loid)s in chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils: Assessment of particle size influence. *Science of The Total Environment*, v. 734, p. 139412, 2020. Citado na página 27.
- KAMINSKA, G. Removal of organic micropollutants by grainy bentonite-activated carbon adsorbent in a fixed bed column. *Water*, v. 10, n. 12, p. 1791, 2018. Citado na página 31.
- KILPI-KOSKI, J.; PENTTINEN, O. V.; G., A. O. V.; M., C. A. Determine the bioavailability of metals in field soils contaminated with chromated copper arsenate (CCA). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 15095–15104, 2019. Citado na página 80.
- KIM, H.; KIM, D.; KOO, J.; PARK, J.; JANG, Y. Distribution and mobility of chromium, copper, and arsenic in soils collected near a CCA-Treated Wood Structures in Korea. *Sci. Total Environ.*, v. 374, n. 2, p. 273–281, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 80.
- KIM, J.-Y.; OH, S.; PARK, Y.-K. Overview of biochar production from preservative-treated wood with detailed analysis of biochar characteristics, heavy metals behaviors, and their ecotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, p. 121356, 2020. ISSN 0304-3894. Citado na página 28.

- KIM, S. S.; MIN, J. H.; BAIK, M. H.; N., K. G. The sorption of selenite onto Ca-Bentonite. *Decontamination and Decommissioning Research*, v. 1, p. 17–18, 2012. Citado na página 49.
- KONG, J.; LEE, C. P.; SUN, Y.; HUA, R.; LIU, W.; WANG Z. LI, Y.; WANG, Y. Anion exclusion and sorption effect for compacted bentonite: the dependency of diffusion coefficients and capacity of HTO and Se(IV). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, n. 328, p. 717–725, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 72.
- KOZAKI, T.; SATO, H.; SATO, S.; OHASHI, H. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, v. 34, n. 1-2, p. 223–230, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 66.
- KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 263–269, 2011. Citado na página 63.
- LANGNER, P.; MIKUTTA, C.; KRETZSCHMAR, R. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nat. Geosci.*, v. 5, n. 5, p. 66–73, 2012. Citado na página 92.
- LANKONE, R. S.; CHALLIS, K.; POURZAHEDI, L.; DURKIN, D. P.; BI, Y.; WANG, Y.; GARLAND, M. A.; BROWN, F.; HRISTOVSKI, K.; TANGUAY, R. L.; WESTERHOFF, P.; LOWRY, G.; GILBERTSON, L. M.; RANVILLE, J.; FAIRBROTHER, D. H. Copper release and transformation following natural weathering of nano-enabled pressure-treated lumber. *The Science of the total environment*, v. 668, p. 234–244, 2019. Citado na página 81.
- LAVRENTYEVA, E.; VASSILIEV, S.; LEVIN, E.; A.A., T.; POLYAKOV S.N. LEONID, M.; NAPOLSKII, K.; PETRII, O.; TSIRLINA, G. Smectite clays as the quasi-templates for platinum electrodeposition. *Electrochimica Acta*, v. 61, n. 0, p. 94–106, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 43.
- LEBOW, P.; ZIOBRO, R.; SITES L. ANDE SCHULTZ, T.; PETTRY, D.; NICHOLAS, D.; LEBOW, S.; KAMDEM, P.; FOX, R.; CRAWFORD, D. Statistical analysis of influence of soil source on leaching of arsenic and copper from CCA-C treated wood. *Wood Fiber Sci.*, v. 38, n. 3, p. 439– 449, 2006. Citado na página 96.
- LEROY, P.; TOURNASSAT, C.; BERNARD, O.; DEVAU, N.; AZAROUAL, M. The electrophoretic mobility of montmorillonite. zeta potential and surface conductivity effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 451, p. 21–39, 2015. Citado na página 43.
- LI, K.-P.; CHEN, Y.-G.; YE, W.-M.; WANG, Q. Self-sealing behavior of bentonite-based materials in high-level radioactive waste disposal: A systematic review. *Applied Clay Science*, v. 235, p. 106873, 2023. ISSN 0169-1317. Citado na página 31.
- LI, X.; LUO, Y.; ZENG, C.; ZHONG, Q.; XIAO, Z.; MAO, X.; CAO, F. Selenium accumulation in plant foods and selenium intake of residents in a moderately selenium-enriched area of Mingyueshan, Yichun, China. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 116, p. 105089, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- LILLI, M. A.; MORAETIS, D.; NIKOLAIDIS, N. P.; KARATZAS, G. P.; KALOGERAKIS, N. Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 281, p. 12–19, 2015. Citado na página 28.

- LIMA, V. *Fundamentos de pedologia*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola: Academic Press, 2001. 343 p. p. Citado na página 90.
- LOON, L. R. V.; GLAUS, M. A.; MULLER, W. Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 2536–2552, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 93.
- LUPSEA, M.; MATHIES, H.; SCHOKNECHT, U.; TIRUTA-BANRNA, L.; SCHIOPU, N. Modelling inorganic and organic biocide leaching from CBA-amine (Copper-Boron-Azole) treated wood based on characterisation leaching tests. *Sci. Total Environ.*, v. 461-462, n. 1, p. 645–654, 2013. Citado na página 81.
- MEHDI, Y.; HORNICK, J.-L.; ISTASSE, L.; DUFRASNE, I. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions. *Molecules*, v. 18, n. 3, p. 3292–3311, 2013. ISSN 1420-3049. Citado na página 27.
- MEHER, A. K.; JADHAV, A.; LABHSETWAR, N.; BANSIWAL, A. Simultaneous removal of selenite and selenate from drinking water using mesoporous activated alumina. *Applied Water Science*, v. 10, n. 1, p. 10, 2020. Citado na página 21.
- MERCER, T.; FROSTICK, L. Leaching characteristics of CCA-treated wood waste: a UK study. *J. Hazard. Mater.*, v. 427-428, p. 165–74, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 80.
- MITCHELL, K.; TRAKAL, L.; SILLEROVA, H.; AVELAR-GONZÁLEZ, F. J.; GUERRERO-BARRERA, A. L.; HOUGH, R.; BEESLEY, L. Mobility of As, Cr and Cu in a contaminated grassland soil in response to diverse organic amendments; a sequential column leaching experiment. *Appl. Geochem.*, v. 88, p. 95–102, 2018. Citado na página 92.
- MOCKOVČIAKOVÁ, A.; OROLÍNOVÁ, Z.; ŠKVARLA, J. Enhancement of the bentonite sorption properties. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1, p. 274–281, 2010. ISSN 0304-3894. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410004735>. Citado na página 33.
- MONTENEGRO, A. C.; FERREYROA, G. V.; PAROLO, M. E.; TUDINO, B., M.; LAVADO, R. S.; MOLINA, F. V. Copper speciation in soil: Time evolution and effect of clay amendment. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 226, p. 293, 2015. Citado na página 22.
- MORAIS, S.; FONSECA, H. M. A. C.; OLIVEIRA, S. M. R.; OLIVEIRA, H.; GUPTA, V. K.; SHARMA, B.; PEREIRA, M. L. Environmental and health hazards of chromated copper arsenate-treated wood: A review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 18, p. 1–12, 2021. Citado na página 81.
- MULLER, J.; LOUAS, A. A.; RIBET, S.; GRAMBOW, B. Sorption of selenite in a multi-componente system using the "dialysis membrane" method. *Applied Geochemistry*, v. 27, n. 12, p. 2524–2532, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 64.
- NAIM, M. Diffusion and retention characteristics of inorganic chemicals in bentonite. Escola de Engenharia da Universidade do sul da Flórida, p. 251 f., 2004. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- NAKIGULI, C. K.; OJOK, W.; OMARA, T.; WASSWA, J.; NTAMBI, E. Mobility of chromium, copper and arsenic in amended chromated copper arsenate contaminated soils.

Asian Journal of Applied Chemistry Research, v. 6, n. 4, p. 33–48, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 95.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 130, n. 01, p. 157–164, 1989. Citado na página 93.

NORDSTROM, D. K.; WILDE, F. D. *Reduction oxidation potential (electrode method)*. *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*. Twri book 9. [S.l.], 2005. Citado na página 51.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraiba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, v. 62, n. 363, p. 272–277, 2016. Citado na página 43.

PARKER, J. G.; ZELAZNY, L. W.; SAMPATH, S.; HARRIS, W. G. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (zpc) theory to soil systems. *Soil Science Society of America Journal*, v. 43, n. 01, p. 668–673, 1979. Citado na página 93.

PHILIPP, T.; SALIM, S. A. A.; ROSSBERG, A.; HUITTINEN, N.; SCHMEIDE, K.; STUMPF, T. U(vi) sorption on ca-bentonite at (hyper)alkaline conditions – spectroscopic investigations of retention mechanisms. *Science of The Total Environment*, v. 676, p. 469–481, 2019. ISSN 0048-9697. Citado na página 33.

PIKULA, D.; STEPIEN, W. Effect of the degree of soil contamination with heavy metals on their mobility in the soil profile in a microplot experiment. *Agronomy*, v. 11, n. 5, p. 878, 2021. Citado na página 92.

PINCUS, L.; RUDEL, H.; PETROVIC, P.; GUPTA, S.; WESTERHOFF, P.; MUHICH, C. L.; ZIMMERMAN, J. B. Exploring the mechanisms of selectivity for environmentally significant oxo-anion removal during water treatment: A review of common competing oxo-anions and tools for quantifying selective adsorption. *Environ Sci Technol.*, v. 54, n. 16, p. 104932, 2020. ISSN 9769-9790. Citado na página 68.

RABENHORST, M. C.; HIVELY, W. D.; JAMES, B. R. Measurements of soil redox potential. *Science Society of America Journal*, v. 73, n. 2, p. 668–674, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 62.

RAJU, N. J. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, v. 203, n. 4, p. 111782, 2022. ISSN 0013-9351. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935121010768>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.

RIBEIRO, A.; KROETZ, B. L.; TARLEY, C. R. T.; ABRAO, T.; PARREIRA, P. S.; SANTOS, M. J. Separating selenium species by diffusion in brazilian bentonite: a mathematical modeling approach environmental. *Science and Pollution Research*, v. 29, p. 58, 2022. ISSN 88119-88130. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

RIHAYAT, T.; SALIM, S.; ARLINA, A.; FONAN, Z.; JALAL, R.; ALAM, P. N.; SAMI, Z. M.; SYARIF, J.; JUHAN, N. Determination of CEC value (cation exchange capacity) of Bentonites from North Aceh and Bener Meriah, Aceh Province Indonesia using three methods. In: *IOP Conf Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.: s.n.], 2018. v. 334, p. 1–1. Citado na página 58.

- ROBINSON, B.; M., G.; GREEN, S.; SIVAKUMARAN, S.; DAVIDSON P. CLOTHIER, B. Leaching of copper, chromium and arsenic from treated vineyard posts in Marlborough, New Zealand. *Sci. Total Environ.*, v. 364, p. 113–123, 2006. Citado na página 102.
- RODRIGUES, I.; VILLALBA, J. C.; SANTOS, M. J.; MELQUIADES, F. L.; ANAISSI, F. J. Smectitic clays enriched with ferric ions for the rapid removal of anionic dyes in aqueous media. *Clay Minerals*, v. 55, n. 1, p. 12–23, 2020. Citado na página 89.
- ROLLINS, M. B.; POOL, D. L. Measurement of exchangeable cations in bentonites. *Clays and Clay Minerals*, v. 16, p. 165–172, 1968. Citado na página 58.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; LHEWELLYN, P.; MAURIN, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Marseille, France: Academic Press, 2014. Citado na página 58.
- ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, J.; MARTÍNEZ, M.; MARTÍNEZ-LLADÓ, X.; PABLO, J.; MARTÍNEZ. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 279–284, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 74.
- ROZEWIC, M.; BARTOSIEWICZ, B. Circulation of selenium in the environment. *Environmental Protection and Natural Resources*, v. 32, n. 4, p. 08–16, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- SAMPER, J.; DAÍ, Z.; MOLINERO J. AND GUTIÉRREZ, M. G.; MISSANA, T.; MIGARRO, M. Inverse modeling of tracer experiments in FEBEX compacted Ca-bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 31, p. 640–648, 2006. Citado na página 59.
- SANDY, T.; DISANTE, C. *Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water*. North American Metals Council, 2010. Citado na página 67.
- SANTOS, H.; FERRARINI, S.; PIRES, M.; AZEVEDO, C.; COUDERT, L.; BLAIS, J. Removal of toxic elements from wastewater generated in the decontamination of CCA-treated Eucalyptus sp. and Pinus Canadian wood. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, v. 20, p. 1299–1309, 2018. Citado na página 80.
- SANTOS, H. D.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. D.; OLIVEIRA, V. D.; OLIVEIRA, J. D.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. D. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Available in <https://www.embrapa.br/>, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 46, 47, 48, 49 e 83.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. j. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5. ed. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018. Citado na página 89.
- SANTOS, H. G. d. e. a. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5. ed. Available in <https://www.embrapa.br/>, 2018. Citado na página 83.
- SATO, H.; ASHIDA, T.; KAHARA, Y.; YUI, M.; SASAKI, N. Effect of dry density on diffusion of same radionuclides in compacted sodium bentonite. *Nucl. Sci Technol*, v. 29, n. 09, p. 109 – 117, 1992. Citado na página 35.
- SATO, H.; MIYAMOTO, S. Diffusion behavior of selenite and hydroselenide in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 47–55, 2004. Citado na página 71.

- SATTERFIELD, C. N.; SHERWOOD, T. K. *The role of diffusion in catalysis*. Michigan: Universidade de Michigan: Addison-Wesley Pub. Co, 1963. 118p p. Citado na página 61.
- SAVOYE, S.; SCHLEGEL, M.; FRASCA, B. Mobility of selenium oxyanions in clay-rich media: A combined batch and diffusion experiments and synchrotron-based spectroscopic investigation. *Applied Geochemistry*, v. 128, p. 104932, 2021. ISSN 0883-2927. Citado na página 42.
- SCHAEFER, C.; ARANDS, R.; SLOOT, V.; KOSSON, D. Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 20, p. 145–166, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 35, 37 e 61.
- SCHWARZ, K.; FOLTZ, C. M. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *Journal of the American Chemical Society*, v. 19, n. 12, p. 3292–3293, 1957. ISSN 0002-7863. Citado na página 25.
- SHACKELFORD, C. D.; MOORE, S. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. *Engineering Geology*, v. 152, p. 133–147, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 61.
- SHARMASARKAR, S.; VANCE, G. F.; CASSEL-SHARMASARKAR, F. Selenite-selenate speciation in mine soils and salt solutions: A comparison of atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. 1996. Available on: <https://www.osti.gov/biblio/588812>. Citado na página 71.
- SHERENE, T. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biol Forum - Intern J*, v. 2, p. 112–121, 2010. Corpus ID:131695591. Citado na página 92.
- SIDANA, N.; KAUR, H.; DEVI, P. Chapter 8 - organic linkers for colorimetric detection of inorganic water pollutants. In: DEVI, P.; SINGH, P.; KANSAL, S. K. (Ed.). *Inorganic Pollutants in Water*. Elsevier, 2020. p. 135–152. ISBN 978-0-12-818965-8. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128189658000081>. Citado na página 24.
- SILVA, A. A. *Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba*. 282p. p. Tese (Tese de doutorado) — Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, SP, São Paulo, 2011. Citado na página 33.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 3, p. 26–35, 2008. ISSN 2. Citado na página 32.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982. Citado na página 58.
- SOULIS, E. D.; CRAIG, J. R.; FORTIN, V.; LIU, G. A simple expression for the bulk field capacity of a sloping soil horizon. *Hydrological Processes*, n. 25, p. 112–116, 2011. Citado na página 36.
- SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 45, p. 292–297, 1981. Citado na página 93.

- STERN, C. M.; HAYES, D. W.; KGOADI, L. O.; ELGRISHI, N. Emerging investigator series: carbon electrodes are effective for the detection and reduction of hexavalent chromium in water. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, v. 6, p. 1256–1261, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 101.
- STRAWN, D. G. Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, v. 5, n. 1, 2021. Available on: <https://www.mdpi.com/2571-8789/5/1/13>. Citado na página 43.
- SUN, W.; TANG, Q.; XU, G.; TAN, Y. Migration Behavior of NH_4^+ and Na^+ in a Bentonite-Clay Mixed Soil Column and Numerical Simulation. *Processes*, v. 11, n. 06, p. 1624, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 31.
- TACHI, Y.; YOTSUJI, k.; SEIDA, Y.; YUI, M. Diffusion and sorption of Cs^+ , I^- and HTO in samples of the argillaceous wakkanai formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica acta*, v. 75, p. 6742–6759, 2011. Citado na página 62.
- TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.*, v. 116, n. 6, p. 653–659, 2013. Citado na página 93.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*, v. 32, p. 809–817, 2009. ISSN 3. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 3. ed. Available in <https://www.embrapa.br/>, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 46, 47, 48, 49 e 83.
- THOMPSON, M.; STEPHEN, L.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods and analysis - IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 52, 65 e 86.
- TIRUTA-BARNA, L.; SCHIOPU, N. Distribution coefficients of cd, co, ni, and zn in soils. *J. Hazard. Mater.*, v. 192, n. 3, p. 1476–1483, 2011. Citado na página 81.
- TOLU, J.; TULLO, P. D.; HÉCHO I. THIRY, Y. L.; PANNIER, F.; POTIN-GAUTIER, M.; BUENO, M. A new methodology involving stable isotope tracer to compare simultaneously short-and long-term selenium mobility in soil. *Anal Boanal Chem*, n. 406, p. 1221–1231, 2014. Citado na página 25.
- TOURNASSAT, C.; APPELO, C. A. J. Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. *Geochimica et Cosmochimica acta*, v. 75, p. 3698–3710, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 43.
- TOWNSEND, T.; DUBEY, B.; TOLAYMAT, T.; SOLO-GABRIELE, H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *J. Environ. Manage.*, v. 75, p. 105–113, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 80.
- ULLAH, H.; LUN, L.; RASHID, A.; ZADA, N.; CHEN, B.; SHAHAB, A.; LI, P.; ALI, M. U.; LIN, S.; WONG, M. H. A critical analysis of sources, pollution, and remediation of selenium, an emerging contaminant. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 45, n. 5, p. 1359–1389, 2023. ISSN 1573-2983. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 42.

- USMAN, A. R. A.; LEE, S. S.; AWAD, Y. M.; LIM, K. J.; YANG, J. E.; SIK, Y. O. Soil pollution assessment and identification of hyper accumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea. *Chemosphere*, v. 87, n. 8, p. 872–878, 2012. Citado na página 96.
- VANI, C. N.; PRAJWAL, S.; SUNDARARAJ, R.; DHAMODARAN, T. K. Chemical preservatives in wood protection. In: _____. *Science of Wood Degradation and its Protection*. Singapore: Springer Singapore, 2022. p. 559–587. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 80.
- WANG, S.; LIANG, D.; WANG, D.; WEI, W.; FU, D.; LIN, Z. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China. *Science of the Total Environment*, p. 159–164, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 53, 57 e 75.
- WANG, Z.; WANG, H.; LI, Q.; XU, M.; GUO, Y.; LI, J.; JINYING, Y. pH effect on Re(VII) and Se(IV) diffusion in compacted GMZ bentonite. *Applied Geochemistry*, v. 73, p. 1–7, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- WARE., G. W. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. First edition. Marseille, France: Springer New York, NY, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- WASEWAR, K. L.; SINGH, S.; KANSAL, I. S. K. Chapter 13 - process intensification of treatment of inorganic water pollutants. In: DEVI, P.; SINGH, P.; KANSAL, S. K. (Ed.). *Inorganic Pollutants in Water*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 245–271. ISBN 978-0-12-818965-8. Citado na página 24.
- WERLE, R.; GARCIA, R.; ROSOLEM, C. Potassium leaching as affected by soil texture and potassium availability. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, v. 32, n. 6, p. 2297–2305, 2008. Citado na página 89.
- WU, t.; FENG, Z.; GENG, Z.; XU, M.; SHEN, Q. Restriction of Re(VII) and Se(IV) diffusion by barite precipitation in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, v. 232, p. 106803, 2023. ISSN 0169-1317. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131722003982>. Citado na página 33.
- WU, T.; WANG, H.; ZHENG, Q.; ZHAO, Y. L.; LOON, L. R. V. Diffusion behavior of Se(IV) and Re(VII) in GMZ bentonite. *Applied Clay Science*, v. 101, p. 136–140, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 36, 51 e 59.
- WU, T.; WANG, Z.; TONGA, Y.; WANG, Y.; LOON, L. R. V. Investigation of Re(VII) diffusion in bentonite by through-diffusion and modeling techniques. *Applied Clay Science*, v. 166, p. 223–229, 2018. Citado na página 51.
- YANG, Q.; ZHANG, J.; YANG, Q.; TANG, X.; YANG, G. Diffusion Coefficient and Analysis of Diffusion Factors of Cr(VI) Ion in Clay Soil. *Transactions of Tianjin University*, n. 17, p. 51–56, 2011. Citado na página 34.
- YUE, P.; CHEN, N.; PEAK, D.; BOMPOTI, N. M.; CHRYSOCHOOU, M.; ONNIS-HAYDEN, A.; LARESE-CASANOVA, P. Oxygen atom release during selenium oxyanion adsorption on goethite and hematite. *Applied Geochemistry*, v. 117, p. 104605, 2020. ISSN 0883-2927. Citado na página 68.
- ZAGURY, G. J.; POUSCHAT, P. Arsenic on children hands after playing in playgrounds. *Environ. Health Perspect.*, v. 113, n. 8, 2005. Citado na página 80.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*, v. 249, n. 249, p. 139–156, 2003. Citado na página 91.

ZHANG, D.; HE, N.; YANG, X. L.; ZHANG, D. D.; LI, Q.; XIONG, Y. M. Research advance on the important role of selenoprotein in human health. *Progress — Agricultural Sciences*, v. 6, n. 67, p. 473–480, 2022. Citado na página 26.

ZHANG, X.; TONG, J.; HU, B. X.; WEI, W. Adsorption and desorption for dynamics transport of hexavalent chromium (Cr(VI)) in soil column. *Environ Sci Pollut Res*, v. 25, p. 459–468, 2018. Citado na página 22.

ZHAO, Q.; WANG, S.; WANG, J. Chemical behaviours of arsenium, chromium, mercury, lead, and strontium in aqueous system. In: *E3S Web of Conferences - 3rd International Conference on Geoscience and Environmental Chemistry (ICGEC 2021)*. [S.l.]: AAAI Press, 2021. v. 290, p. 1022–1026. Acesso em: 07.14.2021. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 31.

ZHU, J.; PIGNA, M.; COZZOLIN, V.; CAPORALE, G. A.; VIOLANTE, A. Competitive sorption of copper(II), chromium(III) and lead(II) on ferrihydrite and two organomineral complexes. *Geoderma*, v. 159, n. 3, p. 409–416, 2010. Citado na página 101.