



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

VITOR HUGO DE OLIVEIRA BARROS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

Caruaru
2019

VITOR HUGO DE OLIVEIRA BARROS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof°. Dr. Artur Paiva Coutinho

Coorientador: Prof°. Dr. José Romualdo de Sousa Lima

Caruaru

2019

Catálogo na fonte:
Bibliotecária – Paula Silva - CRB/4 - 1223

B277r Barros, Vitor Hugo de Oliveira.
Retenção e mobilidade de metais pesados num solo aluvionar do Alto do Capibaribe. /
Vitor Hugo de Oliveira Barros. – 2019.
80 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Artur Paiva Coutinho.
Coorientador: José Romualdo de Sousa Lima.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2019.
Inclui Referências.

1. Clima de regiões áridas – Santa Cruz do Capibaribe (PE). 2. Solos - Análise.
3. Metais pesados - Santa Cruz do Capibaribe (PE). 4. Cádmiio. 5. Cobre - Santa
Cruz do Capibaribe (PE). 6. Indústria têxtil - Santa Cruz do Capibaribe (PE). I.
Coutinho, Artur Paiva (Orientador). II. Lima, José Romualdo de Sousa (Coorientador).
III. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2019-039)

VITOR HUGO DE OLIVEIRA BARROS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NUM SOLO ALUVIONAR DO
ALTO DO CAPIBARIBE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovada em: 08/03/2019

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Artur Paiva Coutinho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Edevaldo Miguel Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Manuella Virginia Salgueiro Gondim (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profª. Drª. Tássia dos Anjos Tenório de Melo (Examinadora Externa)
Universidade Federal da Paraíba

Dedico aos meus pais Gláuria e José
por não medirem esforços na
conclusão de mais essa etapa.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos por serem sempre tão presentes, por sempre me apoiarem e darem uma palavra de conforto nos momentos mais conturbados. À Rafaela, pelo carinho, amor e amizade.

Ao meu orientador, Professor Artur Paiva Coutinho, por toda a ajuda dada como orientador e como amigo.

Ao meu coorientador, Professor José Romualdo de Sousa Lima, por ter me auxiliado com a montagem do texto e com a discussão dos resultados.

Aos professores Edevaldo, Manuella e Tássia por terem participado da banca de qualificação e da banca de defesa da dissertação e pelas considerações valiosas que enriqueceram o trabalho.

Aos meus amigos da graduação, que caminharam junto comigo no objetivo da pós-graduação, Anderson, Alison, Arianne, João, Germano e Jhonata. E aos novos amigos conquistados nessa etapa, principalmente, Adriana, França Neto, Guilherme, Jeisiane e Luisa.

Ao Laboratório de Física dos Solos por ceder o espaço e os equipamentos para a realização dos ensaios e aos amigos do Departamento de Energia Nuclear, Ana Emília, Denizard, Severino, Rosário, Fernando, Lucas, Maurício, Valmir e, em nome deles, a todos os demais que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA), em especial à Cristiano, por ter cedido o equipamento e por ter auxiliado nas leituras no Cromatógrafo de Absorção Atômica.

À Marcelo, secretário do PPGECA, e Euclécia, estagiária, por sempre atenderem as solicitações com rapidez.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), pelo apoio financeiro concedido em forma de bolsa de mestrado (Processo nº IBPG-1889-3.01/16).

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O município de Santa Cruz do Capibaribe apresenta grande déficit hídrico, o que leva ao consumo pela população, durante diversos meses do ano, da água subterrânea presente nos aquíferos aluvionares do leito seco do Rio Capibaribe. O município está inserido no terceiro maior polo têxtil do Brasil, em que as indústrias lançam seus efluentes de forma desordenada e sem o mínimo tratamento, o que pode levar à contaminação da água dos aquíferos utilizados. O principal objetivo do trabalho consiste na avaliação da retenção e mobilidade dos metais cádmio e cobre provenientes da indústria têxtil em um depósito aluvionar característico do leito seco do Rio Capibaribe, na parte alta da bacia, através de ensaios em triplicata de cinética e isoterma de Batch e em colunas de solo. Os ensaios de cinética e isoterma de sorção e os ensaios em colunas de solo foram realizados com pH entre 5 e 6. A vazão média do fluxo nas colunas foi de $0,75 \text{ ml.min}^{-1}$. As cinéticas de sorção foram ajustadas aos modelos de primeira e de segunda ordem e as isotermas de sorção foram ajustadas aos modelos linear, de Freundlich e de Langmuir. As curvas de eluição do KBr foram ajustadas pelos modelos CDE e MIM, e as curvas de eluição dos metais pesados cobre e cádmio foram ajustadas para o modelo CDE dois sítios de sorção com o auxílio do software computacional STANMOD, por intermédio do programa CXTFIT 2.0. Como resultados, destaca-se que o modelo de Freundlich se ajustou melhor às isotermas de sorção em comparação ao modelo de Langmuir. O bom ajuste das curvas de eluição ao modelo CDE dois sítios de sorção indica que houve um não equilíbrio químico no transporte dos dois metais pesados estudados. Como conclusão final pode-se afirmar que ambos os metais, mas principalmente o cádmio, apresentam grande mobilidade no solo, o que indica um risco considerável de contaminação dos aquíferos aluvionares no local.

PALAVRAS-CHAVE: Semiárido. Sorção. Ensaio em coluna. Cádmio. Cobre.

ABSTRACT

The Santa Cruz do Capibaribe city has a large water deficit, which leads to consumption by the population, during several months of the year, of the groundwater present in the alluvial aquifers of the dry riverbed of the Capibaribe River. The city is inserted in the third largest textile pole of Brazil, in which the industries launch their effluents in a disorderly way and without the minimum treatment, which can lead to the contamination of the water of the aquifers. The main objective of this work is to evaluate the retention and mobility of the cadmium and copper metals from the textile industry in a typical alluvial deposit of the Capibaribe River, in the upper part of the basin, through Batch's triplicate kinetic and isotherm tests and in soil columns. The kinetic and sorption isotherm tests and the soil column tests were performed with pH between 5 and 6. The mean flow rate in the columns was $0.75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. The sorption kinetics were adjusted to the first and second order models and the sorption isotherms were adjusted to the Freundlich, Langmuir and Linear models. The elution curves of the KBr were adjusted from the CDE and MIM models, and the elution curves of the heavy metals copper and cadmium were adjusted to the CDE two sorption sites model with the aid of the STANMOD computer software, through the CXTFIT 2.0 program. As a result, it should be noted that the Freundlich model fit better to the sorption isotherms compared to the Langmuir model. The good fit of the elution curves to the CDE 2 sorption sites indicates that there was a chemical non-equilibrium in the transport of the two metals studied. As a final conclusion, it can be stated that both metals, but mainly cadmium, present great mobility in the soil, which indicates a considerable risk of contamination of the alluvial aquifers in the place.

KEYWORDS: Semi-arid. Sorption. Column test. Cadmium. Copper.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivo geral	12
1.2	Objetivos específicos.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Semiárido brasileiro	13
2.2	Polo têxtil do agreste pernambucano	14
2.3	Solo	15
2.3.1	Solos aluvionares	17
2.4	Metais Pesados	18
2.4.1	Cádmio	20
2.4.2	Cobre.....	21
2.5	Transporte de solutos no solo	22
2.5.1	Convecção/advecção.....	23
2.5.2	Difusão molecular	23
2.5.3	Dispersão hidrodinâmica.....	24
2.5.4	Sorção	25
2.6	Ensaio de batch	26
2.7	Ensaio em coluna.....	29
2.7.1	Modelo CDE	30
2.7.2	Modelo CDE-MIM	31
2.7.3	Modelo de convecção-dispersão a dois sítios de sorção	32
2.8	STANMOD	33
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	34
3.1	Metais pesados em solos aluvionares.....	34
3.2	Fatores intervenientes no transporte de metais pesados em solos..	36
3.3	Ensaio de batch	39

3.4	Ensaio de transporte em colunas de solos	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	Área de estudo	41
4.2	Caracterização do solo	43
4.3	Ensaio de sorção.....	43
4.3.1	Cinética de sorção	43
4.3.2	Isoterma de sorção	45
4.4	Ensaio em coluna de solo.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização do solo	48
5.2	Ensaio de batch.....	50
5.3	Ensaio em coluna.....	58
6	CONCLUSÕES	70
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Apenas 2,5% de toda água disponível no mundo é doce. Desse percentual, 12% está no Brasil e, aproximadamente, 3% se encontra no Nordeste. Essas condições levam ao fato de que Pernambuco possui uma disponibilidade hídrica classificada como crítica, com valor menor que 1500 m³/hab/ano (ANA, 2012).

O semiárido brasileiro é uma região caracterizada por possuir precipitações irregulares, ou seja, há grande variação temporal e espacial de precipitações em forma de chuva ao longo dos meses do ano (SILVA *et al.*, 2011). Segundo informações da Articulação Semiárido Brasileiro (ASA BRASIL, 2017), a maior parte do semiárido brasileiro se situa na região Nordeste do país. Focando no estado de Pernambuco, 88% de seu território é caracterizado como semiárido.

As precipitações médias anuais dessa região variam entre 250 mm e 500 mm, além disso, a vegetação é formada, basicamente, por arbustos que perdem as folhas nos meses mais secos do ano ou por pastagens que secam na época de estiagem (CIRILO *et al.*, 2007). Outra característica importante do semiárido é a intermitência dos corpos hídricos superficiais, que faz com que os aquíferos tenham papel fundamental no abastecimento das cidades e na manutenção da agricultura e pecuária, em geral.

A região de Santa Cruz do Capibaribe, no semiárido e agreste de Pernambuco, é uma das que sofrem com a baixa disponibilidade hídrica. A estação chuvosa corresponde a apenas quatro meses do ano, indo do final de novembro ao início de abril. Dessa forma, o leito do Rio Capibaribe permanece seco por bastante tempo, restando como alternativa para a população a utilização das águas subterrâneas que infiltraram e formaram aquíferos, chamados de aquíferos aluvionares. Ao longo de todo o trecho do leito do rio encontram-se diversas comunidades rurais que necessitam das águas do Capibaribe, seja superficial nos períodos úmidos, ou subterrâneas no período seco, para subsistência e atividades agropecuárias. Assim, conhecer a qualidade dessa água retirada do aquífero aluvionar é de extrema importância para preservar a saúde dessa população.

Izquierdo *et al.* (2012) destacam que, além de acumular água, os solos (depósitos) aluvionares funcionam como reservatórios de diversas partículas, inclusive de contaminantes metálicos, como o chumbo, cobre e cádmio, originários de diversas fontes, e são integrados temporariamente e espacialmente através de

processos erosivos e deposicionais. Esses contaminantes chegam de forma natural aos solos aluviais também devido ao seu próprio processo de formação.

Além disso, as águas dos rios que alimentam os aquíferos aluvionares têm como seu principal agente poluidor as atividades antrópicas, resultantes muitas vezes da má gestão dos resíduos das indústrias, ou seja, por serem dispostos de forma irregular no ambiente, muitas vezes sem tratamento, esses efluentes entram em contato com águas superficiais e com o solo podendo, através de mecanismos físicos e químicos, chegar aos aquíferos, resultando em poluição e contaminação (KRISHNA *et al.*, 2009). Na região de Santa Cruz do Capibaribe, há o terceiro maior polo têxtil do Brasil, onde muitas indústrias descartam seus efluentes de forma desordenada e diretamente no leito do Rio Capibaribe, característica que potencializa a contaminação dos aquíferos.

Os metais pesados estão presentes em diversos produtos fabricados e utilizados pelo homem, como baterias e pilhas, produtos agrícolas (fertilizantes fosfatados), produtos da combustão de combustíveis utilizados em veículos, produtos da mineração e siderurgia, rejeitos, escórias, lodo, entre outros (MATOS *et al.*, 2001; ROMIC e ROMIC, 2003; CAMPOS *et al.*, 2005; BURAK, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Além desses, outros autores já verificaram a presença de, especificamente, cádmio e cobre em efluentes têxteis provenientes principalmente de lavanderias (ALI *et al.*, 2009; SHEHZADI *et al.*, 2014).

As altas concentrações de metais nos ambientes terrestres e aquáticos são um risco potencial para a saúde humana e o meio ambiente, devido à sua toxicidade, bioacumulação e altos tempos de residência nos componentes da paisagem, ou seja, sua baixa mobilidade (MINKINA *et al.*, 2015).

Recentemente, pesquisas ao redor do mundo identificaram concentrações de diversos metais pesados acima dos padrões aceitáveis pelas respectivas legislações em solos aluvionares de grandes e importantes corpos hídricos, como, por exemplo, o Rio Nilo, no Egito (PAPIĆ E VUKOVIĆ, 2014; MINKINA *et al.*, 2015; SHOKR *et al.*, 2016; VOLLMANNOVA *et al.*, 2016). Em todas essas pesquisas, as causas principais dessas altas concentrações foram fortemente associadas às atividades industriais e às atividades agrícolas.

Segundo Braga *et al.* (2005), há dois comportamentos possíveis resultantes da interação entre um metal e um organismo aquático, ou o organismo é sensível à ação tóxica do metal ou não é, mas o bioacumula. Assim, o metal segue por toda a cadeia

alimentar, colocando em risco todos os outros organismos. Mesmo com esse cenário, ainda não há o tratamento e a preocupação devida por parte das indústrias que têm esse tipo de elemento em seus efluentes.

Muitos estudos de laboratório, utilizando amostras de solo perturbadas, foram conduzidos para encontrar características do solo que estão correlacionadas com o processo de retenção, adsorção e mobilidade de metais pesados na natureza. No entanto, devido à grande quantidade de fatores físicos e químicos que interferem no processo, alguns autores destacam que não há como obter uma conclusão geral e satisfatória, o que indica a necessidade de investigar caso a caso (MATOS *et al.*, 2001; LAFUENTE *et al.*, 2008). Logo, é imprescindível a análise dos mecanismos e processos envolvidos na retenção e na mobilidade desses elementos no solo.

Diante desse cenário, fica claro que uma possível contaminação dessas águas subterrâneas traria um impacto social enorme, podendo minar a única fonte de água disponível em grande parte do ano ou, pior ainda, trazer doenças a toda população. Assim, a ideia principal desse trabalho é investigar o comportamento dos metais cobre e cádmio resultantes dos processos industriais têxteis no local, através da análise de parâmetros de transporte obtidos em laboratório com amostras deformadas retiradas do leito seco do Rio Capibaribe.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a retenção e mobilidade dos metais cádmio e cobre provenientes da indústria têxtil em um depósito aluvionar característico do leito seco do Rio Capibaribe, na parte alta da bacia.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a dinâmica de sorção dos metais cádmio e cobre;
- Caracterizar e determinar os parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvionar do Alto Capibaribe;
- Analisar a mobilidade dos metais cádmio e cobre utilizando análise numérica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Semiárido brasileiro

O semiárido brasileiro possui uma extensão total de 982.563,3 km², sendo 89,5% dessa área situada no Nordeste, como mostrado na Figura 01 (INSA, 2017).

Figura 1. Nordeste brasileiro e delimitação do semiárido



Fonte: INSA, 2017.

Como o próprio nome revela, a região do semiárido é caracterizada por ser uma região com aridez e pouca chuva. Ainda assim, o semiárido brasileiro é o mais chuvoso do mundo, no entanto, o regime de chuvas é altamente concentrado em poucos meses do ano, o que dificulta o armazenamento da água (tanto natural como em bacias de retenção construídas pelo homem), devido ao fenômeno da evaporação

e do escoamento superficial. Estima-se que 90% das águas precipitadas nessa região não são aproveitadas (CONTI E SCHROEDER, 2013).

Os critérios de delimitação do semiárido foram definidos pela Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste e são os seguintes (SUDENE, 2017):

- Precipitação pluviométrica média anual igual ou inferior a 800 mm;
- Índice de Aridez de Thornthwaite igual ou inferior a 0,50;
- Percentual diário de déficit hídrico igual ou superior a 60%, considerando todos os dias do ano.

Outro fator relacionado às características climáticas encontradas nessa região é a pequena profundidade do solo, o que reduz a capacidade de absorção da água. Além disso, a presença de solos cristalinos na maior parte da região limita o abastecimento dos aquíferos subterrâneos (ASA BRASIL, 2017). Os biomas característicos são a Caatinga e o Cerrado.

2.2 Polo têxtil do agreste pernambucano

Na Região do Agreste Pernambucano se estima a existência de, pelo menos, 18.800 empreendimentos, entre formais e informais, e mais de 100.000 pessoas envolvidas diretamente, responsáveis pela maior parte da produção no Estado. O chamado Polo do Agreste abrange as cidades de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama, Caruaru, Surubim e outras cidades circunvizinhas (Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Cupira, Riacho das Almas, Taquaritinga do Norte e Vertentes). A expressividade da produção na região atrai consumidores de todo o Nordeste e de algumas outras regiões do país, notadamente o Norte e o Centro-Oeste. Representantes distribuídos nos estados garantem uma penetração da confecção do Agreste em praticamente todo o território nacional (NTCPE, 2018).

Do total de empreendimentos presentes na região, Santa Cruz de Capibaribe representa 38,1%, ou seja, mais de 7.000 unidades. Além disso, aproximadamente 107.000 pessoas estão ocupadas na produção de confecções, formal ou informalmente. Em Santa Cruz do Capibaribe, especificamente há mais de 38.000 pessoas, o que representa 53,8% da população total do município (SEBRAE, 2013).

Esses números dão uma noção do cenário do polo têxtil local e da quantidade de indústrias e lavanderias nesse segmento que realizam suas atividades no agreste pernambucano.

2.3 Solo

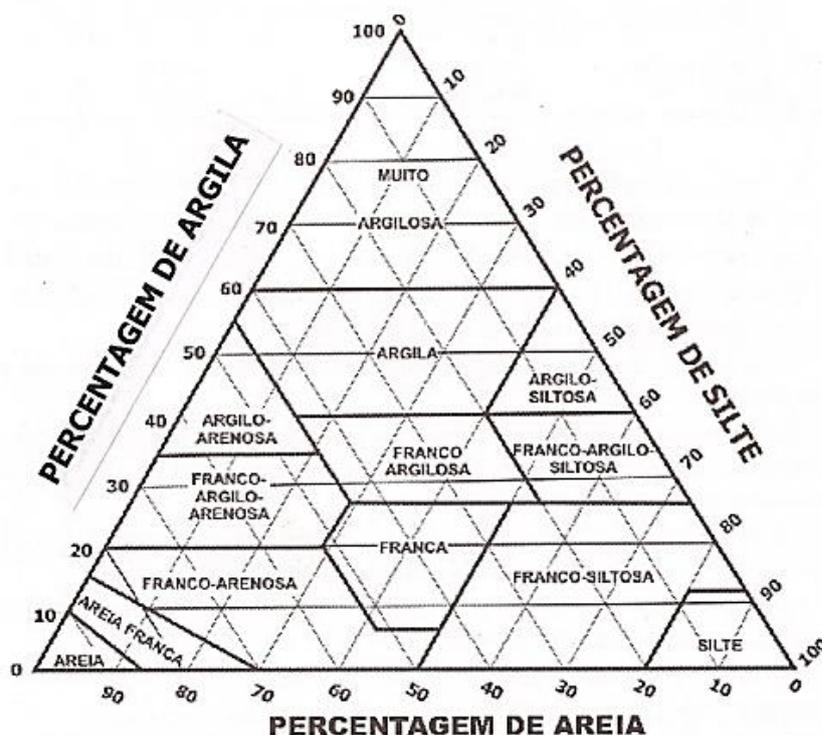
Os solos são materiais resultantes do intemperismo ou meteorização das rochas causados por diversos agentes físicos (água, temperatura, vento, etc.) e/ou químicos (CAPUTO, 1986). Geralmente, em relação a essa variedade do processo de formação, os solos são divididos em dois grandes grupos: residuais e transportados. O primeiro, quando formado, permanece no próprio local de origem, já o segundo é transportado através de agentes transportadores.

Tratando de uma visão mais atual do que é o solo, Nogueira e Capaz (2014) definiram o solo como um corpo que, apesar de não vivo, possui vida. Isso significa dizer que há, no solo, diversos componentes de diversos tipos que compõem a sua estrutura como: matéria orgânica, organismos, minerais, água, etc.

Um solo pode ser descrito como um meio multifásico constituído por três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelos grãos, a líquida, geralmente, pela água, e a gasosa é representada pelo ar.

Os solos também podem ser descritos de acordo com o tamanho de seus grãos, assim, são definidos como argila quando as suas partículas apresentam tamanho menor que 0,002 mm, silte quando entre 0,002 e 0,02 mm e areia quando o tamanho das partículas é maior que 0,02 mm. Para a classificação da classe do solo pode ser utilizado o diagrama com as classes texturais mostrado na Figura 2, também chamado de triângulo de texturas, da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (Figura 2) .

Figura 2. Classes texturais do solo



Fonte: Lemos e Santos, 1996.

A estrutura do solo é de difícil caracterização, diferentemente da textura. Porém, como ela influi na porosidade e conectividade do solo, essa propriedade afeta os fenômenos de transferência no solo (CARMO, 2012).

Analisando o solo como um meio de dispersão, pode-se defini-lo como o meio no qual as substâncias na forma de solução e/ou suspensão podem ser transportadas e/ou sorvidas.

As características físico-químicas do solo influenciam na solubilidade e disponibilidade de metais pesados. O solo tem como característica a capacidade de retenção de metais pesados, mas como essa capacidade é limitada, há a possibilidade de que esses metais pesados presentes no solo entrem na cadeia alimentar dos seres vivos ou que sejam lixiviados para os corpos hídricos do local, sejam subterrâneos ou superficiais (SOUZA, 2012).

As principais características físicas do solo são a densidade do solo, densidade das partículas do solo, umidade e porosidade. A densidade do solo expressa a relação entre a quantidade de massa de solo seco por unidade de volume do solo (onde se inclui tanto o volume de sólidos quanto o volume de poros do solo). Por sua vez, a

densidade das partículas do solo expressa a relação entre a quantidade de massa de solo seco por unidade de volume de sólido do solo (não inclui a porosidade do solo).

A importância da diferenciação desses dois conceitos é que o primeiro varia de acordo com a compactação, manejo ou com qualquer outra atividade que mude a acomodação das partículas, enquanto o segundo depende prioritariamente da composição química e composição mineralógica do solo.

A porosidade do solo representa o espaço não ocupado por sólidos, ou seja, ocupado pela água e ar e é definida como sendo a proporção entre o volume de poros e o volume total de um solo.

Por fim, a umidade gravimétrica é a relação entre a massa de água e a dos sólidos nela contidos, e a umidade volumétrica é a relação entre o volume de água numa amostra do solo e o volume total da amostra.

2.3.1 Solos aluvionares

Solos aluvionares ou aluviais são solos provenientes de deposições sucessivas de materiais transportados e depositados pelos cursos de água (rios e afluentes), geralmente em áreas de baixada. São formados por diversas camadas de sedimentos de granulometrias variadas que não apresentam relação pedogenética comum entre si.

Devido a esse processo de formação, confirmado pelos perfis encontrados em locais em que esse tipo de solo está presente, pode-se dizer que as partículas maiores, como pedregulhos, se depositam primeiro às margens dos corpos hídricos. Posteriormente, as partículas mais finas (siltes e argilas) também se depositam. A fração granulométrica mais comum é o silte. Esse tipo de solo também é chamado, quando classificado pela pedologia, de Neossolo Flúvico (NOGUEIRA E CAPAZ, 2014).

Os depósitos aluvionares, como já dito, são de composição heterogênea. São caracterizados por serem fofos, além de possuírem o nível do lençol freático superficial, o que facilita a implantação de poços e, conseqüentemente, a exploração dos aquíferos. Devido a tudo isso, são muito vulneráveis aos agentes contaminantes (NOGUEIRA E CAPAZ, 2014).

2.4 Metais pesados

Metais pesados são metais que possuem a densidade maior que 5 g/cm³. Em muitos casos, são essenciais à vida, tanto das plantas como dos animais, mas em determinadas concentrações passam a ser tóxicos e perigosos. Alguns outros, como o chumbo e o cádmio, por exemplo, são tóxicos em qualquer concentração (SANTANA, 2008; SOUZA, 2012).

Burak (2008) destaca que a presença natural de metais pesados no solo pode ser relacionada, primeiramente, à mineralogia do material de origem, visto que os solos são originários de rochas minerais. O autor complementa informando que a concentração de cada tipo de metal varia de acordo com a idade do solo, o processo de formação, região e clima, além de efeitos diretos como a remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão.

A contaminação do solo por metais advém, principalmente, da disposição de lixo urbano domiciliar e industrial, da deposição atmosférica proveniente de emissões de veículos automotivos e das indústrias, além do uso de fertilizantes e pesticidas.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), há sete formas em que os metais pesados podem ser encontrados no solo:

- Íons complexos dissolvidos na solução do solo;
- Íons trocáveis associados às cargas negativas da matéria orgânica e de minerais do solo;
- Íons mais fortemente ligados ao sítio de troca;
- Formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organo-minerais;
- Incorporados aos microrganismos e seus resíduos biológicos;
- Oclusos em óxidos de Ferro e Alumínio;
- Participando da estrutura cristalina de minerais silicatados.

Em relação aos efeitos que os metais pesados podem causar à saúde dos seres vivos, Tepanosyan *et al.* (2017) realizaram um estudo avaliando os riscos para a saúde das crianças pela presença de metais pesados nos solos (das escolas infantis) da cidade de Erevan, capital da Armênia, que resultou em um alerta para o aumento efetivo da chance do desenvolvimento de câncer nessa população. Os resultados

mostraram que todos os onze metais pesados avaliados, incluindo cádmio e o cobre, estavam presentes em concentrações que excedem os valores permitidos pela legislação do país. Como conclusão principal, os autores afirmaram que é preciso desenvolver medidas adequadas para reduzir ou eliminar os solos com potencial de risco considerável.

O entendimento da mobilidade dos metais pesados e de sua disponibilidade aos organismos passa necessariamente pela compreensão do seu comportamento químico no sistema solo. Constituintes mineralógicos, orgânicos e biológicos interatuam de tal maneira nas propriedades dos solos que diversas formas de distribuição dos metais pesados, de origem natural ou antrópica, são encontradas na fase líquida e sólida do solo.

A mobilidade dos metais é, geralmente, maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e com baixos teores de matéria orgânica e de argila, e é inversamente relacionada à sua adsorção no solo (NASCENTES, 2006; JESUS, 2009).

O solo tem, então, um papel de depurador de metais pesados, o que significa dizer que ele imobiliza grande parte desses metais, a depender das propriedades do solo e dos metais. Esse fenômeno está principalmente associado à força de ligação dos metais aos minerais silicatados do solo (que pode aumentar caso o solo seja argiloso), à capacidade de complexação pela matéria orgânica e à adsorção em óxidos na forma de complexos de esfera interna.

Em relação à concentração dos metais pesados em solos, a resolução CONAMA 420 (2009) estabelece critérios e valores orientadores para avaliar a qualidade de um solo contaminado pelos mais diversos tipos de substâncias, incluindo metais pesados específicos. Essa resolução também estabelece valores para a qualidade de águas subterrâneas. Na Tabela 1 são mostrados os valores orientadores para solos e águas subterrâneas.

Tabela 1. Lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas.

Elementos	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)				Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)
	Prevenção	Investigação			Investigação
		Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Cádmio	1,3	3	8	20	5
Chumbo	72	180	300	900	10
Cobalto	25	35	65	90	70
Cobre	60	200	400	600	2000
Cromo	75	150	300	400	50
Mercúrio	0,5	12	36	70	1
Zinco	300	450	1000	2000	1050

Fonte: CONAMA 420, 2009 (adaptada).

Por sua vez, na resolução CONAMA 396 (2008) são referenciados Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes para a utilização das águas subterrâneas. Esses valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores máximos permitidos de metais pesados na água de acordo com o uso preponderante.

Elementos	Usos Preponderantes da Água (µg.L ⁻¹)			
	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
Cádmio	5,0	50	10	5
Chumbo	10	100	5000	50
Cobalto	-	1000	50	-
Cobre	2000	500	200	1000
Cromo	50	1000	100	50
Mercúrio	1,0	10	2,0	1,0
Zinco	5000	24000	2000	5000

Fonte: CONAMA 396, 2008 (adaptada).

2.4.1 Cádmio

De acordo com Bradl *et al.* (2005), o cádmio é um metal macio, dúctil, branco-prateado, brilhante, de número atômico 48, com um peso de átomo de 112,4, densidade de 8,642 g.cm⁻³ e um ponto de fusão de 321 °C. É um metal de transição do grupo II-B do periódico. Assim como o zinco, o cádmio é quase sempre divalente

em todos os compostos estáveis, e forma hidróxidos e íons complexos com amônia e cianeto, e também uma variedade de amins orgânicas complexas, complexos de enxofre, cloro-complexos e quelatos. O cádmio forma precipitados com carbonatos, arsenatos, fosfatos, oxalatos e ferrocianetos, é facilmente solúvel em ácido nítrico e é amplamente utilizado em ligas de baixo ponto de fusão. A mobilidade e a biodisponibilidade do Cd dependem principalmente de suas espécies químicas (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

O cádmio é um metal altamente tóxico, considerado carcinogênico, que não possui efeitos benéficos para plantas e animais. As altas exposições humanas ao cádmio são raras hoje, mas, em longo prazo, a exposição de baixo nível pode causar efeitos crônicos adversos para a saúde. O principal efeito tóxico em seres humanos decorrentes da exposição crônica ao metal é o dano renal e, ilimitadamente, insuficiência renal. Outros efeitos conhecidos são: irritação das vias respiratórias, fadiga, anorexia, retardo mental, diarreia e dores abdominais e musculares (NASCENTES, 2006; ATSDR, 2012).

O cádmio usado na indústria é um subproduto de refinação de zinco, chumbo e cobre. É usado para chapeamento de metal, baterias recarregáveis e não recarregáveis (níquel-cádmio), pigmentos usados em tinta, tinta para impressora, plásticos e combustão de carvão (KOBIELSKA *et al.*, 2018). A principal fonte de liberação de cádmio para o ambiente geral é a queima de combustíveis fósseis (nas estações de energia, fornos, fogões, automóveis, etc.) e a incineração de resíduos municipais. Além disso, é amplamente utilizado para revestimento de materiais, pigmento de tintas e na indústria plástica.

2.4.2 Cobre

O cobre tem número atômico 29 e é um metal dúctil avermelhado, maleável, além de ser muito bom em conduzir calor e eletricidade. Pertence ao grupo I-B da tabela periódica, tem um peso de átomo de 63,55, um ponto de fusão de 1083 °C e uma massa específica de 8,96 g/cm³. O cobre forma uma variedade de sulfetos, sulfatos, carbonatos e também é nativo. O mineral de Cu mais abundante é a calcopirita (CuFeS₂), que contém 34% de Cu (BRADL *et al.*, 2005).

A poluição do solo e da água pelo cobre pode surgir da mineração e fundição de cobre. O cobre é usado, principalmente, como metal ou liga em chapas, fios, tubos e outros produtos metálicos. É amplamente utilizado em sistemas de abastecimento de

água e de gás, devido à alta resistência a temperatura. A corrosão destes produtos metálicos, bem como a eliminação de suas sucatas, permite que o cobre entre no meio ambiente, direta ou indiretamente, através de efluentes de plantas de tratamento de águas residuais, lodo de esgoto, adubo ou aterros sanitários. Os compostos de cobre são mais comumente usados na agricultura para tratar doenças de plantas ou para tratamento de água e como conservantes para madeira, couro e tecidos, mas também podem entrar na alimentação dos bovinos para acelerar o crescimento (ATSDR, 2004). Outras aplicações para esse metal pesado são: produtos químicos e equipamentos farmacêuticos, utensílios de cozinha, telhados, ligas e pigmentos (KOBIELSKA *et al.*, 2018).

Nascentes (2006) destaca que a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguido de depressão.

2.5 Transporte de solutos no solo

Os solutos são transportados no solo pelo movimento da água ou pelo fluxo de massa. Nesse processo, pode haver adsorção ou precipitação. Além disso, os solutos podem se dispersar na água (devido a gradientes de concentração), bem como reagir entre si ou com a fase sólida do solo (COSTA *et al.*, 2006).

Uma característica importante em relação ao soluto transportado no solo é se o mesmo é reativo (não conservativo) ou não reativo (conservativo). No primeiro caso, significa que o poluente pode sofrer interações com o meio envolvente, caso haja condições favoráveis, enquanto que no segundo caso não há esse tipo de fenômeno, logo, o transporte do poluente só será afetado pelos processos hidrodinâmicos (CIRILO *et al.*, 2007).

Os processos de transporte de contaminantes no solo podem ser físicos ou químicos. Quanto aos processos físicos os solutos podem se deslocar no solo por três processos: convecção/advecção, difusão molecular e dispersão hidrodinâmica. Quanto aos processos químicos, por serem muitos e de difícil diferenciação entre si, destaca-se o conceito de sorção, que resume todos a um único processo. Esses conceitos são detalhados nos tópicos que se seguem.

2.5.1 Convecção/advecção

A convecção se refere ao movimento de soluto transportado com a água, sendo o transporte de soluto proporcional à sua concentração, ou seja, é o transporte de contaminantes devido ao processo de fluxo de água no solo. Considerando somente a advecção como mecanismo de transporte, todas as moléculas se movem com a mesma velocidade, que seria a velocidade média da água (THOMÉ E KNOP, 2006; RADCLIFFE E SIMUNEK, 2010). Esse fenômeno é descrito pela seguinte equação (PREVEDELLO, 2015):

$$J_c = qc = -c \left[K(\theta) \frac{\partial H}{\partial z} \right] \quad (1)$$

Em que, q é a densidade de fluxo da água, c é a concentração de soluto (massa de soluto por unidade de volume da solução), $K(\Theta)$ é a condutividade hidráulica do solo a uma umidade Θ , H é o potencial total e J_c é o fluxo convectivo de solutos em termos de massa de soluto que passa por unidade de área de solo e de tempo e z é a coordenada espacial.

2.5.2 Difusão molecular

A difusão molecular ocorre por diferença de concentração existente no fluido, assim, os pontos tendem a sair do ponto de maior concentração para o ponto de menor concentração. Este processo é por muitas vezes desprezado diante da convecção. A difusão pode ser expressa pela Primeira Lei de Fick (THOMÉ E KNOP, 2006; RADCLIFFE E SIMUNEK, 2010):

$$J_d = -D_a \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Em que, J_d é a quantidade de íons difundidos por unidade de tempo (fluxo de difusão molecular), D_a é o coeficiente de difusão molecular na água e $\partial c / \partial x$ é o gradiente de concentração do soluto.

O sinal negativo indica que o movimento ocorre das áreas de maior concentração para as de menor concentração.

O coeficiente D_a varia sensivelmente com a temperatura. As partículas em difusão movem-se independentemente uma das outras, colidem com menos

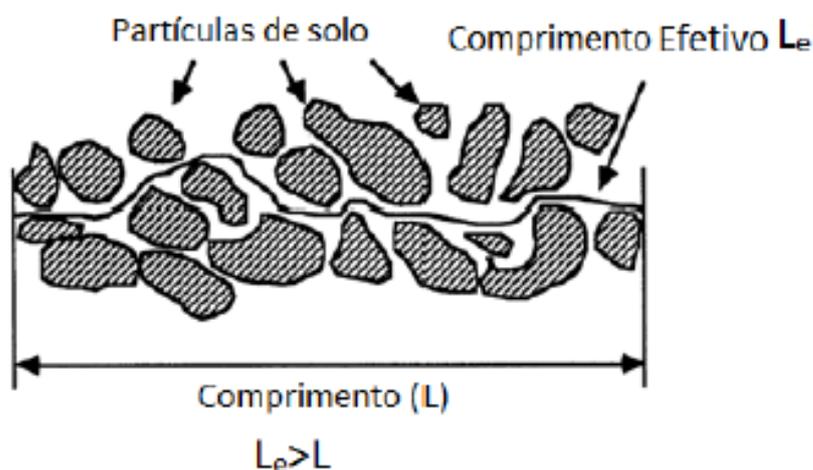
frequência com as moléculas do fluido no qual estão imersas, mas raramente colidem entre si.

A difusão nos solos é menor que em uma solução livre, ou seja, o coeficiente de difusão molecular na fase líquida do solo é menor que o coeficiente de difusão molecular na água. Isso pode ser explicado pela tortuosidade do solo e pela umidade volumétrica: a primeira propriedade indica o comprimento real do caminho da difusão e a segunda indica que a fase líquida é apenas uma fração do todo (a parte sólida pode reter as partículas do contaminante) (THOMÉ E KNOP, 2008; GONDIM, 2014). O coeficiente de difusão no solo (D_S) é dado por:

$$D_S = D_a \theta \xi \quad (3)$$

Em que, ξ é a tortuosidade do solo. O valor da tortuosidade é sempre menor que um ($\xi < 1$), pois o comprimento efetivo é sempre maior que a distância aparente, como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Conceito de comprimento efetivo.



Fonte: Leite, 2001.

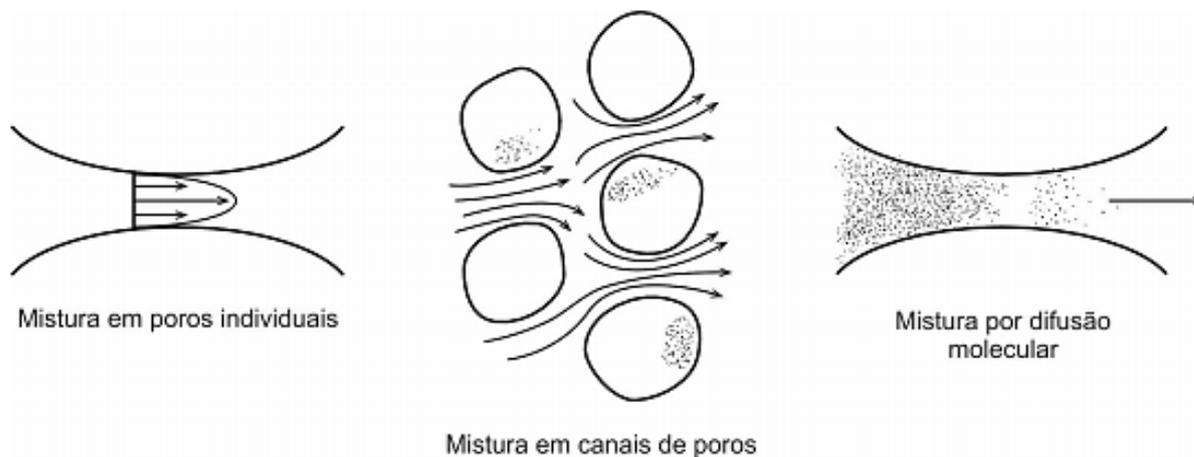
É importante destacar que ao se considerar a tortuosidade, também é necessário considerar a porosidade do solo, visto que a difusão molecular ocorre somente nos poros (CONCIANI, 2016).

2.5.3 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão é resultado da variação de velocidade do fluido dentro do meio poroso, devido à heterogeneidade física do meio, que provoca uma variação na

velocidade das partículas (CIRILO *et al.*, 2007). Na Figura 4 são mostrados exemplos de mecanismos da dispersão hidrodinâmica.

Figura 4. Mecanismo de dispersão hidrodinâmica em escala microscópica



Fonte: Freeze e Cherry, 1979.

Da Figura 4, nota-se que uma mudança no caminho do fluxo causa o fenômeno de dispersão hidrodinâmica, já que essa mudança provoca uma diferença na velocidade do fluxo.

A expressão que define a dispersão hidrodinâmica baseia-se na mesma ideia da difusão, já que são análogas. A diferença principal é o coeficiente, que se torna coeficiente de dispersão (D) e é função da velocidade média da água nos poros:

$$D = \lambda v \quad (4)$$

Em que, λ é a dispersividade e v é a velocidade média das águas nos poros.

Assim, devido à similaridade dos fenômenos de dispersão e difusão, pode-se juntar os coeficientes de ambos, formando um único termo, chamado de coeficiente de dispersão hidrodinâmica. É importante ressaltar que na dispersão hidrodinâmica as partículas transportadas podem se mover em qualquer direção em relação às linhas de fluxo (CARMO, 2012).

2.5.4 Sorção

Denomina-se sorção quando parte da massa de uma substância química presente em um líquido se acumula nos vazios ou sobre parte da matriz do meio poroso (solo), ou ainda, a retenção do contaminante à fase sólida do solo, independente do processo que ocorreu. Geralmente, é quantificada pela função de

distribuição que representa uma medida de partição do contaminante entre as fases líquida e sólida do sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Diferencia-se a sorção em: química e física. A primeira é caracterizada por envolver a interação química entre o líquido sorvido e o sólido sorvente, e conduz à formação de um composto químico de superfície ou complexo de sorção, geralmente devido à uma ligação covalente. A segunda é aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração de moléculas na fase líquida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas da fase líquida, isso devido às forças eletrostáticas de atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio (MILFONT, 2006; CONCIANI, 2016).

Outra diferença fundamental entre os dois tipos de sorção apresentados anteriormente é que uma possui alta energia de ligação (química), e por isso é um processo raramente reversível, enquanto a outra não (física). A sorção ocorre principalmente em argilominerais, devido à maior capacidade de troca catiônica que a argila possui, quando comparada a siltes e areias.

2.6 Ensaios de batch

O ensaio de sorção pode ser feito pelo método de batelada (Batch) e é dividido em duas partes: cinética de sorção e isoterma de sorção.

A cinética de sorção é realizada com apenas uma concentração do contaminante estudado e varia-se, apenas, o tempo de agitação das amostras na mesa agitadora. O intuito é encontrar o tempo de equilíbrio de sorção, ou seja, o tempo a partir do qual não há mais adsorção considerável no solo da amostra analisada.

Uma das formas de se avaliar as cinéticas de sorção é ajustando os dados aos modelos de primeira e segunda ordem, que representam essas curvas matematicamente. O modelo de primeira ordem assume que a taxa de sorção é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração da fase sólida em um tempo t (Equação 5), enquanto que o modelo de segunda ordem considera que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado dessa diferença (Equação 7). A essa diferença dá-se o nome de força motriz da adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

O modelo de primeira ordem, Equação 5, integrado é representado, aplicando os limites $t=0$ a $t=t$ e $S_t=0$ e $S_t=S_t$, pela seguinte Equação 6 (HO e MCKAY, 1999; YANEVA E KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (5)$$

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Em que, S_{e1} e S_t representam as capacidades de sorção em equilíbrio e no tempo t para o modelo de primeira ordem e k_1 é a taxa constante de sorção de primeira ordem.

Para o modelo de segunda ordem, Equação 7, aplicando-se os mesmos limites para a integração, tem-se (Equação 8) (HO e MCKAY, 1999; YANEVA E KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (7)$$

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (8)$$

Em que, S_{e2} e S_t representam as capacidades de sorção em equilíbrio no tempo t e k_2 é a taxa constante de sorção de segunda ordem.

As isotermas de sorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Elas permitem representar graficamente a concentração do soluto remanescente na solução em função da quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, em uma determinada temperatura.

Para a obtenção das isotermas de sorção, é preciso manter o tempo de agitação igual para todas as amostras e variar a concentração do contaminante dentro da solução utilizada na mistura. O tempo de agitação será escolhido após a obtenção da cinética de sorção, onde será o valor a partir do qual a quantidade sorvida se mantém praticamente constante, conhecido como tempo de equilíbrio.

Os modelos mais usuais para o ajuste das isotermas de metais pesados são os de Freundlich e o de Langmuir, além do ajuste linear (VIDAL *et al.*, 2009). O modelo de Langmuir se baseia na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio de vazio pode ser ocupado por apenas uma molécula. O modelo de Freundlich considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (XIANG *et al.*, 2018). As expressões desses modelos estão representadas nas Equações 9 e 10.

$$\text{Langmuir: } S = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$\text{Freundlich: } S = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

Em que, S é a quantidade de metal adsorvido de solo, C_e é a concentração de metal na solução de equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção, K_L é a constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo, K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich e n é um parâmetro adimensional (indica a afinidade do solo pelo soluto) (SODRÉ *et al.*, 2001; LINHARES *et al.*, 2010).

Invertendo os termos da equação 9:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

Multiplicando todos os termos por C_e e reorganizando os termos:

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (12)$$

Considerando que 1/S é um termo dependente e C_e uma variável independente, pode-se igualar as Equações 11 e 12 a equações de primeiro grau (y = ax+b). Assim, essas expressões podem ser consideradas como a primeira e a segunda forma do ajuste linear para o modelo de Langmuir, respectivamente.

Analogamente, é possível rearranjar matematicamente o modelo de Freundlich para uma forma linearizada, bastando aplicar o logaritmo natural na Equação 10, assim:

$$\ln(S) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (13)$$

Assim, também é possível igualar a Equação 13 a uma equação do primeiro grau. Em alguns casos, as isotermas de sorção podem ser representadas diretamente na forma linear (MARTINS E MERMOUD, 1998):

$$S = K_D C_e \quad (14)$$

Em que, S é a quantidade de metal adsorvido, K_D é o coeficiente de partição solo-solução e C_e é a concentração em equilíbrio de metal na solução. O coeficiente K_D só é válido quando as isotermas apresentam comportamento linear, ou o n da equação de Freundlich é igual a 1. Baixos valores de K_D indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução e, portanto, fica disponível para outros tipos de reações com raízes de plantas, por exemplo.

2.7 Ensaio em coluna

Nesse tipo de ensaio, é possível quantificar os principais parâmetros de escoamento e de transporte de solutos em colunas de solos.

Determinadas as concentrações dos contaminantes nos efluentes e conhecendo-se o número de volume de poros escoados, são traçadas curvas de transporte (eluição) para observação da sorção dos contaminantes. Assim, com os valores medidos experimentalmente da velocidade de percolação, estima-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardo, fazendo o posterior ajuste às equações dos modelos que descrevem o transporte de solutos no solo.

Curvas de eluição são gráficos que apresentam a evolução da razão entre a concentração do soluto no efluente sobre a concentração inicial em função do número de volume de poros do efluente. Parâmetros esses que são medidos no ensaio de coluna (MILFONT *et al.*, 2006).

Esta curva é utilizada para analisar o comportamento dos solutos quando da passagem na matriz porosa de uma coluna de solo, sendo obtida, pela aplicação de um soluto (traçador) de concentração conhecida C_0 . O volume de poros é definido pela relação entre o volume da solução coletado no efluente da coluna no tempo e o volume total da solução contido na coluna.

Quando o escoamento ocorre em meio saturado e o soluto injetado corresponde a um traçador, a curva de eluição exibe comportamento Gaussiano, ou seja, apresenta um pico que é o eixo de simetria da curva (MILFONT, 2006). As curvas de eluição, geralmente, são ajustadas por diversos modelos matemáticos dependendo do equilíbrio físico-químico do transporte estudado. Os modelos CDE, MIM e o de 2 sítios de sorção são apresentados nos próximos tópicos.

2.7.1 Modelo CDE

O modelo de convecção-dispersão (CDE), também chamado de modelo de uma região, é o modelo clássico do transporte unidimensional de solutos em meios porosos homogêneos, sob condições isotérmicas. A equação do modelo CDE para a transferência de soluto interativo com a matriz do solo, em solos homogêneos, pode ser escrita como (RADCLIFFE E SIMUNEK, 2010):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c + \rho_d S) = -\frac{\partial}{\partial z} \left[-\theta D \frac{\partial c}{\partial z} + qc \right] \quad (15)$$

Em que, ρ_d é a massa específica do solo, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e q é a densidade do fluxo de água.

A expressão anterior também é a forma diferencial da lei de conservação de massa. É escrita da forma mostrada para a condição particular de um meio poroso indeformável com o fluxo de água em regime permanente, considerando que a massa injetada é igual à massa recuperada (MILFONT, 2006). É importante destacar que se o soluto não interage com o meio, o termo $\rho_d S$ se anula.

A equação do modelo de convecção-dispersão (Equação 15) pode ser descrita na forma adimensional, considerando que o deslocamento da substância estudada ocorreu com a sorção sob condição de equilíbrio químico, como mostrado na Equação 16 (BARIZON *et al.*, 2006; MILFONT *et al.*, 2008):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (16)$$

Em que, C é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, v é a velocidade média da água nos poros, z é a coordenada espacial, t é o tempo, e R é o fator de retardo e pode ser encontrado utilizando a equação:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (17)$$

Em que, K_d é o coeficiente de distribuição linear [L^3M^{-1}], representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida e a fase adsorvida, θ é a umidade volumétrica [L^3L^{-3}] e ρ_d é a massa específica do solo [ML^{-3}]. O fator de retardo R mostrado na Equação 17 expressa a capacidade que o meio poroso tem de reter um

contaminante durante o processo de escoamento do mesmo, assim, se a substância for reativa, haverá um retardo, caso não, o transporte se dará à velocidade média do solvente e na direção das linhas de fluxo (CONCIANI, 2016).

Com base nos valores do fator de retardo (CARMO, 2012):

- $R > 1$, adsorção do soluto no solo;
- $R = 1$, o soluto não interage com o solo;
- $R < 1$, exclusão ou repulsão do soluto no solo.

A Equação 16 é válida para o transporte unidimensional de solutos reativos, sujeitos à adsorção, degradação de primeira ordem, produção de ordem zero, em um solo homogêneo e indeformável (CARMO, 2012).

Geralmente, quando os processos de convecção e dispersão são os predominantes no processo reativo entre o soluto e o solo, o modelo CDE oferece um bom ajuste aos pontos das curvas de eluição características do fenômeno (CARMO *et al.*, 2013).

2.7.2 Modelo CDE-MIM

Este é um modelo mais complexo por incluir um fluxo presencial de solutos em solos heterogêneos representando o espaço poroso afetado pela circulação da solução como dividido em duas regiões, ou seja, é o mesmo que admitir que o modelo CDE possui duas regiões de água e que a quantidade total de solutos é dividida entre essas duas regiões (MILFONT, 2006; GONDIM, 2014).

Assim, a concentração c é a soma das duas componentes (móvel e imóvel), resultando na Equação 18:

$$\theta \cdot c = \theta_m c_m + \theta_{im} c_{im} \quad (18)$$

Em que, Θ_m é o conteúdo de água móvel e Θ_{im} é o conteúdo água imóvel.

Diante dessa consideração de uma parte da fase líquida ser imóvel, pode-se reescrever a equação do modelo CDE, mas agora considerando as duas frações da fase líquida. Logo:

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial z} \right) - v_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} \quad (19)$$

Em que, v é velocidade média da água nos poros da fase móvel, D_m e D_{im} são os coeficientes de difusão-dispersão nas fases móvel e imóvel, que dependem do teor de umidade do solo, da velocidade de escoamento e da tortuosidade do meio poroso.

A difusão molecular pode ser considerada nula quando comparada aos outros efeitos, como a dispersão hidrodinâmica, o que simplifica a expressão anterior (MILFONT, 2006).

2.7.3 Modelo de convecção-Dispersão a dois sítios de sorção

O modelo de Convecção-Dispersão a dois sítios de sorção, também chamado unicamente de modelo de dois sítios de sorção, é um modelo que representa o não-equilíbrio químico entre o soluto e o solo. A interação do soluto com a matriz do solo pode ser considerada como sendo instantânea ou não. Onde, na forma adimensional, o modelo que representa o não equilíbrio químico a dois sítios de sorção é representado pelas Equações 20 e 21 (TORIDE *et al.*, 1999).

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} + \mu_1 C_1 = \frac{\partial^2 C_1}{P \partial z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (20)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (21)$$

Em que, C_1 e C_2 as concentrações no sítio em equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente, T é o tempo adimensionalizado, $T=vt/L$, z é a coordenada espacial, P_e é o número de Peclet (Equação 24), μ_1 é a constante de degradação, β é o coeficiente de partição entre os dois sítios de sorção, ω é o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado. β e ω são definidos pelas Equações 22 e 23.

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (22)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (23)$$

Em que, f é a fração de sítios em equilíbrio, α é a taxa de cinética de primeira ordem para os sítios em não-equilíbrio, L é o comprimento da coluna, θ é a umidade volumétrica, v é a velocidade média da água nos poros e ρ_d é a massa específica do solo.

Algumas grandezas são importantes para os problemas de transporte de solutos no solo, entre elas se destaca o número de Peclet (P_e), que é um parâmetro adimensional utilizado para determinar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transferência de solutos. Em nível macroscópico é dado por:

$$P_e = \frac{vL}{D} \quad (24)$$

Em que, L é o comprimento característico da coluna de solo, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e v é a velocidade da água nos poros. Para valores de $Pe > 10$, o transporte é predominantemente convectivo e para $Pe < 10$, o transporte é considerado difusivo (COSTA *et al.*, 2008).

2.8 STANMOD

O software computacional STANMOD (Studio of Analytical MODels) é próprio para avaliar o transporte de solutos em meios porosos usando soluções analíticas da equação de transporte de convecção-dispersão para solutos.

O STANMOD utiliza o módulo CTXFIT (TORIDE *et al.*, 1995) para otimizar variáveis de transporte pelo método dos mínimos quadrados. Para simular a movimentação do soluto pelo solo, são necessários diversos parâmetros de entrada como: velocidade do líquido nos poros, umidade volumétrica, concentração inicial do pulso, duração da aplicação do pulso, intervalo de coleta de cada amostra no efluente e número de amostras que farão parte do ajuste (GARCIA *et al.*, 2012).

O CXTFIT também pode ser usado para resolver o problema inverso, ajustando uma variedade de soluções matemáticas de modelos de transporte teóricos, com base na equação unidimensional de convecção-dispersão (CDE) para resultados experimentais (SIMUNEK *et al.*, 1999).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Metais pesados em solos aluvionares

Diversos estudos, recentemente, identificaram a presença de metais pesados em solos aluvionares ao redor do mundo. Grande parte deles identificaram uma presença excessiva (alta concentração) desses elementos na natureza. As atividades industriais e agrícolas próximas aos corpos hídricos estudados, além de outras atividades antropogênicas, foram apontadas como as grandes responsáveis do aumento registrado. Um detalhe importante a se destacar é que em praticamente todos os casos registrados a concentração do elemento estava acima do máximo permitido por legislação específica do local.

Papić e Vuković (2014) estudaram dez elementos (cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, níquel, flúor, cobre, zinco, arsênio e boro) que estavam contidos em solos aluviais do Rio Morava, em Cacak, na Sérvia. O estudo analisou as concentrações de cada elemento e a potencial contaminação de cada um, além de realizar análises estatísticas em relação à distribuição dos poluentes em regiões urbanas e em regiões rurais. Ao todo, 30 amostras foram retiradas, todas superficialmente (30 cm), tanto de áreas urbanas quanto rurais, de forma a estabelecer uma correlação entre essas regiões. Como resultados principais, os autores mostraram que apenas o níquel apresentou valor maior ao máximo permitido por legislação. Quanto às correlações, de acordo com resultados de teste T, não houve diferença estatisticamente significativa.

Minkina *et al.* (2015) estudaram o nível e o grau de mobilidade dos metais pesados na região estuária do rio Don e da costa da baía de Taganrog, na Rússia, uma região caracterizada por grandes atividades de contaminação, incluindo até mineração. Os autores avaliaram, ainda, as concentrações de cada metal pesado encontrado e a possível origem de cada elemento. De forma análoga, as amostras foram retiradas superficialmente (20 cm). Os resultados obtidos mostraram que as concentrações totais de arsênio, cádmio e zinco no solo excedem os níveis máximos de concentração admissíveis pela legislação local. Há ainda contaminação por cobre, zinco, chumbo e cádmio. Os autores concluíram que o aumento observado do conteúdo de zinco, chumbo, cobre, níquel e arsênio no solo possui fontes antropogênicas. Mas o alto conteúdo de cromo nos solos está relacionado ao fator litogênico e, portanto, tem uma fonte natural.

Vollmannova *et al.* (2016) estimaram o risco de contaminação do solo aluvial do rio Nitra, na Eslováquia. A área de estudo é uma zona de grande industrialização. Os contaminantes estudados foram o cádmio, chumbo e mercúrio. As amostras retiradas também foram superficiais (10 cm) em 28 pontos distintos ao longo do comprimento do rio. A concentração de cádmio ultrapassou os valores máximos permitidos em todas as amostras. No caso do chumbo e do mercúrio, os valores foram ultrapassados em mais de 80% das amostras. Os resultados obtidos confirmaram a conexão da atividade industrial anterior na região do Alto Nitra e a contaminação dos sedimentos laterais dos rios, bem como o risco de contaminação do solo aluvial do rio Nitra.

Shokr *et al.* (2016) avaliaram, utilizando 33 amostras retiradas em campo, interpolação e imagens de satélite (sensoriamento remoto), quais as áreas do Delta do rio Nilo, no Egito, que estão mais contaminadas por diversos metais pesados (vanádio, níquel, cromo, cobre e zinco). Foram feitas análises nas amostras retiradas em cada perfil de solo da região e, com esses resultados preliminares, aplicou-se uma metodologia de interpolação entre os pontos, de forma que os pontos ensaiados tinham mais peso na avaliação que os mais distantes. Por fim, através de uma faixa de valores (Geoaccumulation Index), avaliaram o potencial de contaminação de toda a área. Com os resultados, os autores concluíram que as concentrações de vanádio, níquel e cromo excederam os limites recomendados, enquanto as concentrações de zinco excederam ligeiramente o limite recomendado.

Por fim, Lv e Wang (2018) avaliaram o crescimento da poluição em solos aluviais de Jiangsu, na China, devido à alta industrialização recente. Os autores coletaram 239 amostras de forma superficial (0-20 cm) e avaliaram a presença dos metais pesados cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco. As concentrações desses contaminantes foram analisadas através de espectrometria de massa, exceto a do mercúrio, onde se utilizou um espectrofotômetro de fluorescência atômica. Com essas concentrações, foram construídos mapas de contaminação através do método de Krigagem. Como resultados, os autores concluíram que os altos valores encontrados para o cádmio, cobre, chumbo e zinco são consequências diretas da atividade antrópica na região.

Citando um caso brasileiro, Paula Filho *et al.* (2015) analisaram, segundo diferentes metodologias de análise de dados aplicadas aos resultados obtidos de 129 amostras coletadas de 16 pontos diferentes, a concentração de zinco, cobre, chumbo, cromo, manganês e ferro, na região estuarina do Delta do Parnaíba, no Nordeste

brasileiro. Os autores concluíram que não há grandes concentrações desses elementos no solo local, logo, não há desequilíbrio do ecossistema causado por industrialização. O mais importante a se destacar é que a região estudada não possui industrialização, sendo uma zona mais turística, o que justifica a presença desses metais apenas por processos da natureza, logo, sem contaminação.

3.2 Fatores intervenientes no transporte de metais pesados em solos

As variáveis que interferem nos mecanismos de transferências são: a textura, a porosidade e a umidade do solo, como também as propriedades físico-químicas dos constituintes do solo, mais particularmente as propriedades de adsorção, a presença de matéria orgânica, a capacidade de troca catiônica (CTC), as interações biológicas, as propriedades físico-químicas dos compostos e as práticas culturais (COSTA *et al.*, 2006; MILFONT, 2006; CIRILO *et al.*, 2007).

Um fator muito importante para a análise da mobilidade de metais pesados em solos é o pH. Matos *et al.* (2001) mostraram que essa característica física tem uma boa correlação com a adsorção, retenção e movimento desses poluentes em solos tipicamente brasileiros. A correlação foi maior no cádmio e no cobre. Em relação especialmente ao cobre, sua mobilidade e retenção no solo dependem fortemente do ligante (matéria orgânica e óxidos) (CASALI *et al.*, 2008). A constituição mineralógica do solo também é fator determinante no processo de sorção (LAMKE-DE-CASTRO *et al.*, 2015).

Outra propriedade importante é a capacidade de troca de cátions do solo, que pode ser descrita como a capacidade que o solo tem de reter cátions na forma de complexos de esfera-externa. Assim, os íons sorvidos nas superfícies da fase sólida do solo podem ser trocados por outros íons de soluções presentes (CONCIANI, 2016).

A seguir, são apresentados alguns estudos de sorção em metais pesados com mais detalhes e com as suas respectivas conclusões:

Matos *et al.* (2001), através de estudo da mobilidade de metais pesados em solos tropicais brasileiros, chegaram à conclusão de que as características mineralógicas do solo não apresentam correlação significativa com os fatores de retardo de metais pesados, enquanto que as características químicas sim. Assim, as características químicas são melhores indicadores para previsão da mobilidade e retenção de metais pesados em solos.

Considerando a diferença de adsorção no solo entre os diferentes tipos de metais pesados, Fontes e Gomes (2003) mostraram que, em solos tropicais, alguns se destacaram, ou seja, se mostraram mais fortes nesse processo do que outros. O cromo, cobre e chumbo se mostraram mais fortes do que o níquel, zinco e cádmio. Esse foi o mesmo resultado obtido por Lafuente *et al.* (2008) em estudo semelhante em solos com baixo teor de carbono da região mediterrânea (solos calcários).

Pierangeli *et al.* (2009) realizaram um estudo para avaliar o efeito da calagem e fosfatagem na sorção de cádmio e chumbo em um Latossolo Vermelho Distrófico. Os autores observaram que houve aumento da sorção desses elementos nas amostras que receberam calagem e fosfatagem, juntas ou não. A explicação para esse fato é relacionada com a elevação do pH nas amostras de solo, principalmente.

Bertol *et al.* (2010) analisaram a mobilidade do fósforo, cobre e zinco em colunas de solo com amostras indeformadas de Latossolo Vermelho eutroférico. O objetivo principal foi avaliar o efeito da aplicação de dejetos líquidos de suíno e adubo mineral na lixiviação dos elementos citados em colunas de solos. Os resultados mostraram que os elementos tiveram alta retenção nos primeiros centímetros do solo em qualquer tratamento estudado. Entretanto, no tratamento com dejetos as concentrações de cobre e zinco nas primeiras camadas foram significativamente maiores, o que pode ser explicado pela presença de óxidos de Fe e Al, matéria orgânica e fósforo no solo.

Linhares *et al.* (2010), em estudo da adsorção de cobre e zinco em diversos solos brasileiros, identificaram que as correlações negativas encontradas em solos com alto teor de areia sugerem que as reações que promovem a retenção de elementos nos solos ocorrem sempre nas frações mais finas, ou seja, a fração mais grosseira favoreceu a mobilidade dos metais estudados.

Oliveira *et al.* (2010), que fizeram um estudo com o objetivo de analisar a sorção do cobre, cromo, zinco, cádmio, chumbo e níquel em diferentes tipos de solo, mostraram que baixo teor de argila no solo diminui a retenção dos metais pesados no mesmo, visto que esse mineral é responsável pelos sítios de troca, relacionados à CTC.

Cerqueira *et al.* (2011) estudaram a influência das propriedades do solo na sorção individual e competitiva dos metais pesados cádmio e cobre. Através dos resultados das isotermas de sorção e de análises estatísticas, os autores concluíram

que o fator que mais teve influência foi o teor de argila do solo, que o maior valor desse parâmetro infere em um maior valor de retenção dos metais, o que pode ser explicado também pela CTC. Além disso, o pH se mostrou uma propriedade importante nos resultados de sorção, em que a variação de ácido à básico interfere diretamente nos valores sorvidos desses contaminantes no solo.

Lamke-de-Castro *et al.* (2015), por sua vez, estudaram a sorção competitiva entre cádmio e cromo em um Latossolo Vermelho Acriférrico variando o pH e eletrólito de suporte. Foi verificado que a sorção do cromo é maior que a do cádmio para as condições estudadas, esse fato pode ser explicado pelo maior tamanho das partículas do cromo. Além disso, a presença de eletrólito de suporte e a variação de pH não se mostraram determinantes na sorção competitiva estudada.

Elbana *et al.* (2018) avaliaram os parâmetros do modelo de Freundlich para a sorção de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco em diferentes tipos de solos, variando o tempo de contato entre o contaminante e a amostra, bem como o pH. Os autores chegaram à conclusão de que solos com alto teor de matéria orgânica e elevado pH apresentam forte sorção para todos os metais pesados. Além disso, o parâmetro estudo do modelo de Freundlich não apresentou correlação com a variação do tempo de contato, o que simplifica as capacidades preditivas dos modelos de sorção para metais pesados no tempo.

3.3 Ensaios de batch

A seguir, apresenta-se na Tabela 3 as principais características dos ensaios de Batch de diversas pesquisas que se assemelham a esta.

Tabela 3. Soluções e concentrações utilizadas por outros trabalhos para o ensaio de Batch.

Referência	Cu e Cd utilizados	Concentrações (Cu)	Concentrações (Cd)	Eletrólito de Suporte
Mellis e Rodella (2008)	Cu(NO ₃) ₂ 4H ₂ O e Cd(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O	0;5;10;25;50;70; 100;140;280 (mg/L)	0;0,01; 1,0;1,5;3,0;4,0;10; 18 (mg/L)	Ca(NO ₃) ₂ 0,01 mol/L
Oliveira et al. (2010)	Sulfato de Cobre e Cloreto de Cádmio	0,2;94;479;1800 ;3900 (mg/L)	0,10;1,80;19;46,60 ;105,70 (mg/L)	CaCl ₂ 2 H ₂ O 0,01 mol/L
Cerqueira et al. (2011)	Cu ²⁺ e Cd ²⁺	0,01;0,03;0,05;0,08;0,1;0,1;0,3;0,4;0,5;1;2;3 (mmol/L)		NaNO ₃ 0,01 M
Linhares et al. (2009)	Metais em forma de nitrato	0;10;20;40;60;80;100;120 (mg/L)	0;10;20;30;40;60;80 (mg/L)	CaCl ₂ 0,01 mol/L
Mattos et al. (2016)	CdCl ₂	-	0;1;2;3;4;5 (mg/L)	KCl 0,02 mol/L
Bogusz et al. (2017)*	Cd(II)	-	5 a 600 (mg/L)	-
Fangjie et al. (2017)	Cd(NO ₃) ₂	-	0;0,5;1;2;3;5 mM	NaNO ₃ 0,01 M
Elbana et al. (2018)	Metais em forma de nitrato	25;50;100;150 (mg/L)		Ca(NO ₃) ₂ 0,005 mol/L

*Utilizaram 100 mg/L para a cinética de sorção.

Fonte: O Autor, 2019.

Da Tabela 3, percebe-se que as concentrações utilizadas variam muito entre as pesquisas. Percebe-se, também, que, exceto Bogusz *et al.* (2017), todos os outros

trabalhos utilizaram eletrólitos de suporte, que serviram para evitar a precipitação dos metais pesados nas soluções.

Quanto ao tempo de agitação, todos os autores dos estudos mostrados na Tabela 3 utilizaram o tempo de 24 h para agitação das amostras, ou seja, consideraram esse como o tempo de equilíbrio, exceto Linhares *et al.* (2009) que agitaram por apenas 16 h.

3.4 Ensaio de transporte em colunas de solos

A seguir, apresenta-se uma tabela com as principais características dos ensaios em colunas de solo de diversas pesquisas que se assemelham a essa.

Tabela 4. Estudos em colunas de solos com metais pesados.

Referência	Cu e/ou Cd utilizados	Dimensões da coluna (Atura x diâmetro) (cm)	Vazão média (ml/min)
Karimzadeh <i>et al.</i> (2017)	Cu em forma de nitrato	7,0x1,0	0,04
Qi <i>et al.</i> (2012)	Cd em forma de cloreto	55,0x12,5	0,03
Chotpantarat e Kiatvarangkul (2018)	Cd ²⁺	10,0x2,5	0,05
Perez <i>et al.</i> (2013)	Cd ²⁺	6,0x1,0	0,03
Van <i>et al.</i> (2018)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	50,0x2,5	6,0
Ahmad e Haydar (2016)	3CdSO ₄ ·8H ₂ O	50,0x2,4	5, 10 e 15

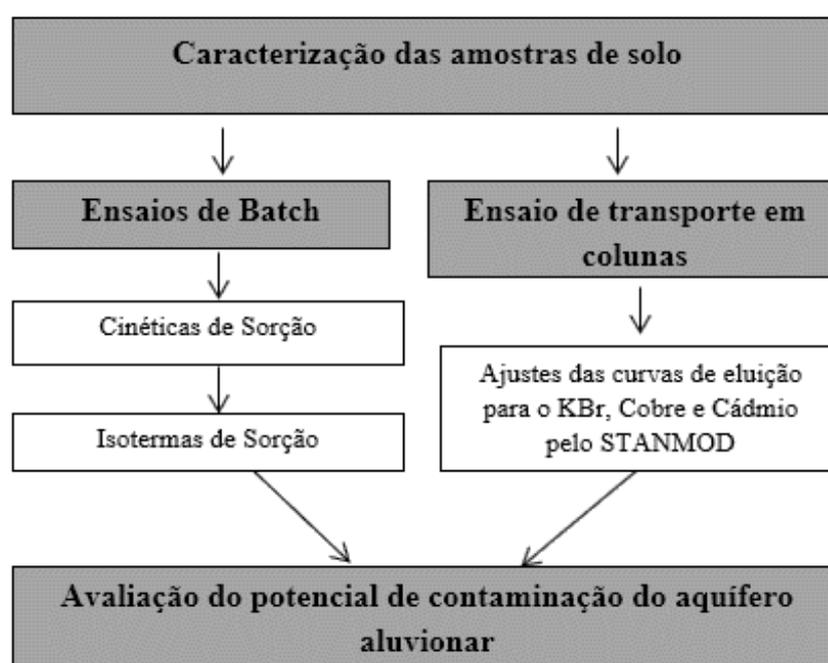
Fonte: O Autor, 2019.

Baseado nos trabalhos citados na Tabela 4, percebe-se a variação nas dimensões das colunas utilizadas nos respectivos ensaios. Além disso, as vazões médias utilizadas também variam bastante, de muito pequena (0,03 ml/min) a muito grande (15 ml/min).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo consistiu em uma caracterização química da amostra de solo e de sua classificação textural, seguido de ensaios em laboratório (Ensaio de Batch e Ensaio em Coluna). O cobre e o cádmio utilizados estavam na forma de nitrato em todos os ensaios, ou seja, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Um fluxograma com os passos adotados é mostrado na Figura 5.

Figura 5. Fluxograma simplificado da metodologia adotada

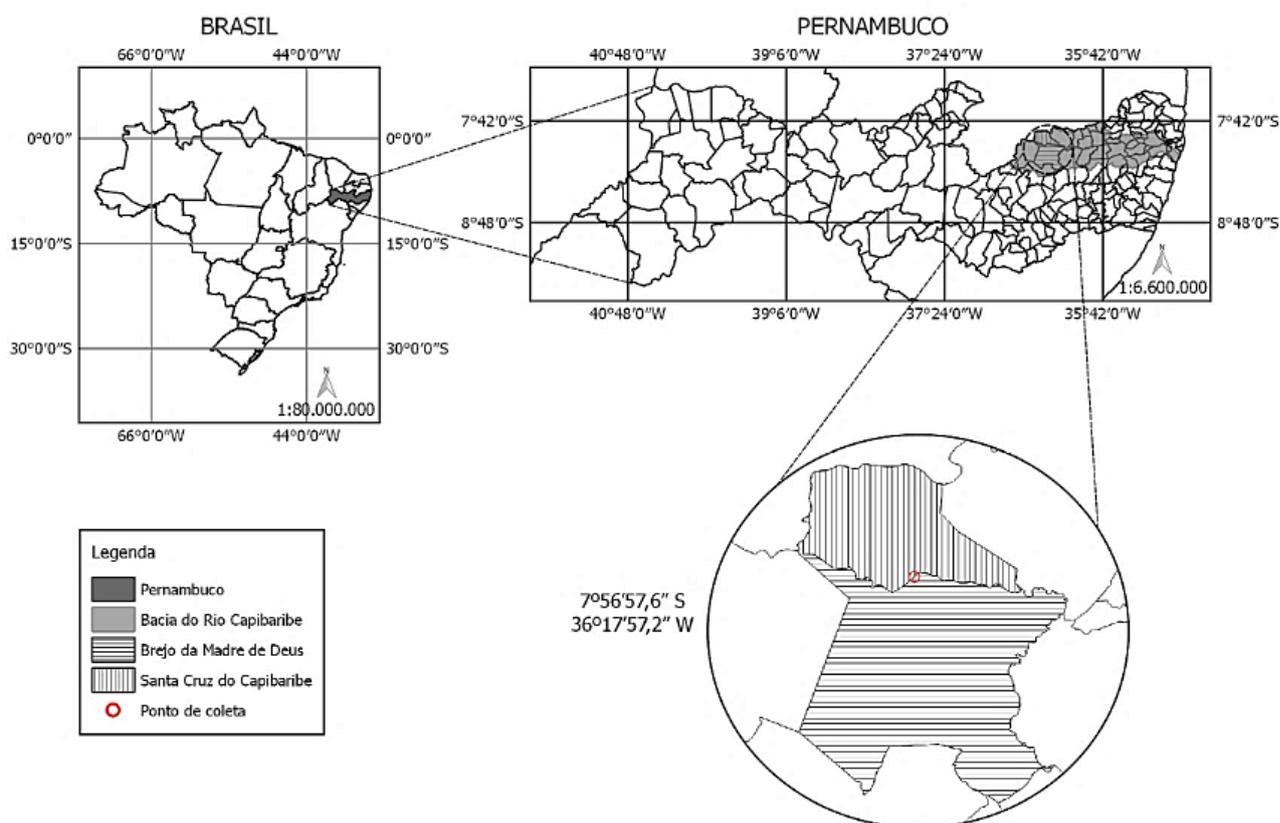


Fonte: O Autor, 2019.

4.1 Área de estudo

O solo estudado foi retirado da zona rural da cidade de Santa Cruz do Capibaribe, em Pernambuco, no Alto Capibaribe, mais precisamente no ponto com coordenadas $7^{\circ}56'57.6''$ S e $36^{\circ}17'57.2''$ O, no leito seco do Rio Capibaribe. Antes da coleta das amostras, foi aberta uma trincheira de dimensões $12 \times 5 \times 2$ m, onde foram analisadas as camadas. A camada superficial apresentou espessura máxima de 52 cm e foi a escolhida para esse trabalho.

Figura 6. Localização da área do estudo.



Fonte: O Autor, 2019.

O município se encontra na região Agreste do Estado de Pernambuco, integrando a região semiárida do Brasil. Segundo o IBGE (2010), em 2010, esse município possuía uma população de 87.582 habitantes e população estimada de 105.936 para o ano de 2018. A área territorial do município é de 335,309 km².

O clima da região é classificado, segundo o critério de Köppen-Geiger, como tropical com estação seca de verão, dado pela sigla As. O clima é do tipo Tropical Semiárido, com chuvas de verão, e período chuvoso de novembro a abril com precipitação média anual de 431,8 mm.

O Rio Capibaribe tem, aproximadamente, 280 km de extensão, e passa por diversos centros urbanos, onde serve de receptor para resíduos industriais e domésticos. Este pode ser dividido em Alto, Médio e Baixo Capibaribe, da nascente à foz, ao longo desse percurso foram construídas cinco barragens para contenção de cheias, abastecimento e irrigação.

4.2 Caracterização do solo

A amostra de solo utilizada foi seca ao ar, destorroada e peneirada em peneiras de 2 mm. A análise granulométrica do solo foi realizada em duas partes: a fração de silte e argila por sedimentação e a fração de areia por peneiramento. As análises químicas foram feitas pelo Método da Embrapa (EMBRAPA, 1997), ou seja, a medição do pH foi feita em água e em KCl a partir da solução 1:2,5. Determinou-se, também, o teor de carbono orgânico. Outros trabalhos realizaram essas análises com a mesma metodologia (MATOS *et al.*, 2001; MILFONT *et al.*, 2006; MATOS *et al.*, 2012; CARMO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2016).

Também foram realizadas análises pela técnica de difratometria de raios-x, objetivando a determinação qualitativa dos minerais e óxidos presentes na fração de argila, utilizando um EDXRF, segundo a metodologia implementada por Fernández *et al.* (2017).

4.3 Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados por meio da técnica de batelada (Batch) e aconteceram no Laboratório de Física dos Solos, no Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Para a leitura da concentração de cada metal nas amostras, foi utilizado o aparelho de espectrometria de absorção atômica (AAS) da marca Agilent modelo 240FS, do laboratório de análises do INSA (Instituto Nacional do Semiárido), sediado na cidade de Campina Grande – PB.

A lâmpada utilizada para a leitura das soluções de cobre foi do modelo monoelementar codificado para o próprio elemento. A lâmpada utilizada para o cádmio foi do tipo multielementar codificado (Ag/Cd/Pb/Zn). As demais condições experimentais foram todas retiradas do próprio *cookbook* do equipamento fornecido pelo próprio fabricante (AGILENT, 2017).

4.3.1 Cinética de sorção

O ensaio de cinética de sorção consistiu em agitar misturas entre o solo e as soluções com os solutos estudados. Em cada frasco (do tipo âmbar), havia 5 g da amostra do solo estudado e 50 mL da solução contaminante, mantendo, assim, uma relação solo:solução de 1:10. Essa solução foi preparada com um eletrólito de suporte de CaCl_2 com $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ de concentração, objetivando evitar a precipitação dos

metais nas soluções. As respectivas concentrações para o cádmio e o cobre foram 60 mg.l⁻¹ e 100 mg.l⁻¹.

Os frascos com a mistura solo:solução foram agitadas em uma mesa agitadora a 200 rpm nos seguintes intervalos de tempo: 0 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h, 12 h, 16 h, 24 h, 36 h e 48 h. Os intervalos foram os mesmos para os dois solutos. Após a agitação, os sobrenadantes foram filtrados através de membranas filtrantes de acetato de celulose em Nylon 0,45 µm de abertura e 25 mm de diâmetro, e armazenados em novos frascos do tipo âmbar. Posteriormente, as concentrações foram avaliadas no AAS para se obter os valores das concentrações que permaneceram na solução agitada. Vale destacar que os ensaios foram realizados em triplicatas, de forma a se obter a média dos valores.

Com os valores das concentrações lidos, as curvas da cinética de sorção foram ajustadas para os modelos de primeira e de segunda ordem.

Após o ajuste segundo esses dois modelos, procedeu-se com uma análise estatística para determinar qual desses modelos se ajustou melhor aos dados. Essa análise foi baseada em quatro critérios estatísticos: Erro quadrático médio (EQM), razão de desvios (RD), eficiência de modelagem (EM) e o coeficiente de massa residual (CMR). Além desses, também será analisado o fator de determinação (R²). As equações desses parâmetros são mostradas a seguir:

$$EQM = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{100}{M} \quad (25)$$

$$RD = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2}{\sum_{i=1}^N (T_i - M)^2} \quad (26)$$

$$EM = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2 - \sum_{i=1}^N (T_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i - M)^2} \quad (27)$$

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^N M_i - \sum_{i=1}^N T_i}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (28)$$

Em que, T_i são os valores calculados pelo modelo, M_i são os valores experimentais, M a média dos valores experimentais e N o número de determinações.

4.3.2 Isoterma de sorção

As concentrações escolhidas para essa parte do estudo foram: 0;10;20;40;60;80;100;120 mg.l⁻¹ para o cobre e 0;10;20;30;40;50;60;80 mg.l⁻¹ para o cádmio.

As amostras foram preparadas da mesma forma como se procedeu na parte da cinética de sorção. Após a agitação no tempo de equilíbrio (definido pelos resultados das cinéticas de sorção) e posterior filtragem (com o mesmo tipo de filtro), também foram realizadas leituras através de espectrometria de absorção atômica. Assim, foi possível determinar a concentração sorvida ao solo através da equação 29.

$$S = (C_o - C_e) FD \quad (29)$$

Em que, S é a concentração sorvida no solo, C_o é a concentração inicial do contaminante colocada em contato com o solo, C_e é a concentração do contaminante após o equilíbrio e FD é o fator de diluição, ou seja, a relação solução:solo.

Após essa etapa, os valores das concentrações sorvidas foram ajustados por modelos lineares, de Freundlich e de Langmuir, através do auxílio do software computacional SigmaPlot versão 11.

4.4 Ensaio em coluna de solo

Para essa parte do estudo, foram realizadas três repetições para cada passagem dos contaminantes e também para a passagem do Brometo de Potássio (KBr), como forma de determinar os parâmetros hidrodispersivos do solo, visto que o KBr é um traçador não reativo. O dispositivo experimental utilizado se trata de uma coluna cilíndrica de acrílico de 30 cm de altura por 2,60 cm de diâmetro interno, uma bomba peristáltica com doze canais da marca Ismaltec e um coletor de frações da marca Isco Retriever.

Os solutos utilizados foram KBr, que é um traçador não reativo, cobre na forma de nitrato ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) e cádmio também na forma de nitrato ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$).

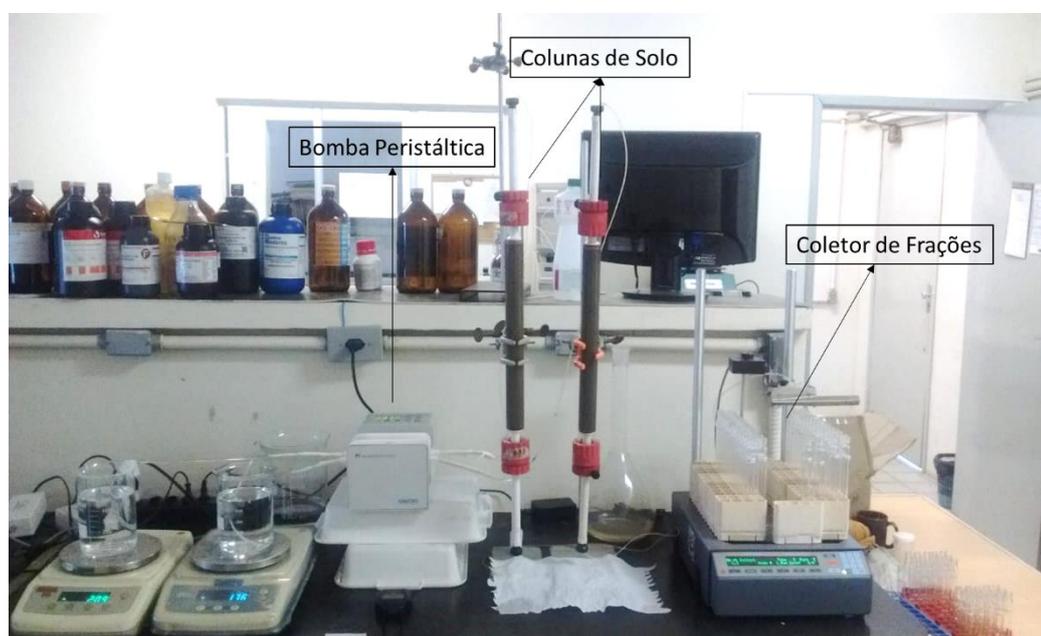
A coluna foi preenchida com o solo estudado que foi levemente compactado em camadas, saturada com uma solução de $CaCl_2$ (Cloroeto de Cálcio) com uma concentração de 0,01 mol.l⁻¹, e água destilada, com a menor vazão possível do modelo da bomba peristáltica até estabelecer um regime de fluxo permanente.

Após a saturação, efetuou-se a passagem da solução traçadora com concentração de $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$. A saída da solução após a passagem da coluna foi coletada com o coletor de frações e depois foi efetuada a leitura da condutividade elétrica de cada frasco, em um condutímetro digital Digimed DM-31.

Em seguida, foi aplicado um volume de poros de cada solução contaminante separadamente, com concentração inicial de 60 mg.l^{-1} e 100 mg.l^{-1} , para o cádmio e cobre, respectivamente.

O sentido do fluxo para a saturação da coluna foi ascendente. Por sua vez, para a aplicação da solução de KBr e dos solutos, o fluxo foi descendente. A vazão média utilizada foi de $0,75 \text{ ml.min}^{-1}$. O dispositivo experimental utilizado é mostrado na Figura 7.

Figura 7. Dispositivo experimental utilizado no ensaio em coluna.



Fonte: O Autor, 2019.

É importante destacar que a cada nova passagem de uma solução, uma nova coluna foi montada de forma similar e, ao todo, foram montadas nove colunas.

O dispositivo experimental e a metodologia de obtenção dos parâmetros da equação CDE e MIM que foram utilizados para o estudo são eficazes e semelhantes aos utilizados por trabalhos anteriores (MILFONT *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2006; CARMO *et al.*, 2010; CARMO *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2013; GONDIM, 2014; RABELO, 2018).

As curvas de eluição do KBr foram ajustadas segundo o modelo de CDE e MIM. As curvas dos contaminantes, cobre e cádmio, foram também ajustadas para o modelo CDE, bem como para o CDE – dois sítios de sorção. Todos os ajustes foram realizados no software computacional STANMOD, utilizando o auxílio do CXTFIT 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*) (Toride *et al.*, 1999).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do solo

Os ensaios de caracterização textural do solo mostraram que a camada de solo estudada possui 78,17% de areia, 16,96% de silte e 4,87% de argila. Em relação à superfície específica, a mesma foi de 3,754 m².g⁻¹.

Analisando os dados de caracterização, observa-se que a grande fração do solo é arenosa e a parte fina é baixa, sendo apenas 4,87% de argila. Na classificação textural, esse solo é classificado como Areia Franca. Na Tabela 5 são mostrados os resultados de caracterização química.

Tabela 5. Resultados de caracterização química para o solo estudado

Parâmetros	Valores encontrados	
pH em KCl	6,87	
pH em água	8,26	
Média CO (g.g⁻¹)	1,26	
Média MO (g.g⁻¹)	2,17	
Bases Trocáveis (cmolc.dm⁻³)	Ca	2,70
	Mg	1,80
	Na	2,40
	K	0,10
	Al	0,00
	H	0,41
CTC efetiva (cmolc.dm⁻³)	7,0	
CTC total (cmolc.dm⁻³)	7,4	
V¹(%)	94	

¹ Saturação por bases, calculada pela razão entre a CTC efetiva e a CTC total.

Fonte: O Autor, 2019.

O valor de V foi alto (94%), o que condiz com o fator de pH do solo ser de neutro à básico (RONQUIM, 2010). Em relação ao pH em água do solo (8,26), pode-se classificá-lo como moderadamente alcalino.

Observa-se que a CTC total do solo foi de 7,4, que é exatamente a soma dos valores das bases trocáveis, ou seja, o total de cátions retidos no solo, esse valor pode ser considerado como médio, o que indica um alto teor de areia, o que é condizente com o resultado granulométrico.

O solo possui $2,17 \text{ g.g}^{-1}$ de matéria orgânica. Esse valor é considerável, o que significa que é uma quantidade que será importante para a retenção dos metais pesados, como esperado para uma camada superficial sem ações antrópicas destacáveis, ou seja, solo *in natura*.

Os valores das concentrações dos óxidos obtidos pelo equipamento EDXRF, para um nível de confiança de 95%, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de óxidos obtidos pelo EDXRF.

SRM 2709 (n=8)			
Elementos	Valores Certificados (mg.kg⁻¹)	Valores Obtidos (mg.kg⁻¹)	Número (En)
Mn	538 ± 17	231 ± 29	-0,107
Fe	35000 ± 1100	13897 ± 445	0,957
Ni	88 ± 5	9 ± 4,9	0,094
Zn	106 ± 3	25 ± 7	0,896
Pb	18,9 ± 0,5	32 ± 12	0,531
Sr	231 ± 2	409 ± 6	-0,901
Ti	3420 ± 240	2356 ± 93	0,438
Mg	15100 ± 500	7112 ± 981	-0,874
Al	75000 ± 600	64760 ± 1852	0,828
Si	296600 ± 2300	384913 ± 11468	0,915
K	20300 ± 600	28185 ± 633	-0,043
Ca	18900 ± 500	7367 ± 927	0,187
V	112 ± 5	66 ± 12	-0,818

Fonte: O Autor, 2019.

Os valores certificados são do padrão SRM 2709 utilizado e funcionam como uma espécie de branco e de calibração do equipamento. Os valores obtidos são os valores da presença de óxidos para o solo estudado. O número En é um valor de erro calculado de acordo com a acurácia e com o desvio para cada leitura no equipamento. Valores do número de En entre -1 e 1 indicam que os valores obtidos são confiáveis. Caso o valor fique fora dessa referida faixa, é recomendável um ensaio mais refinado para o tipo de elemento específico em que ocorreu o problema (FERNANDÉZ *et al.*, 2017).

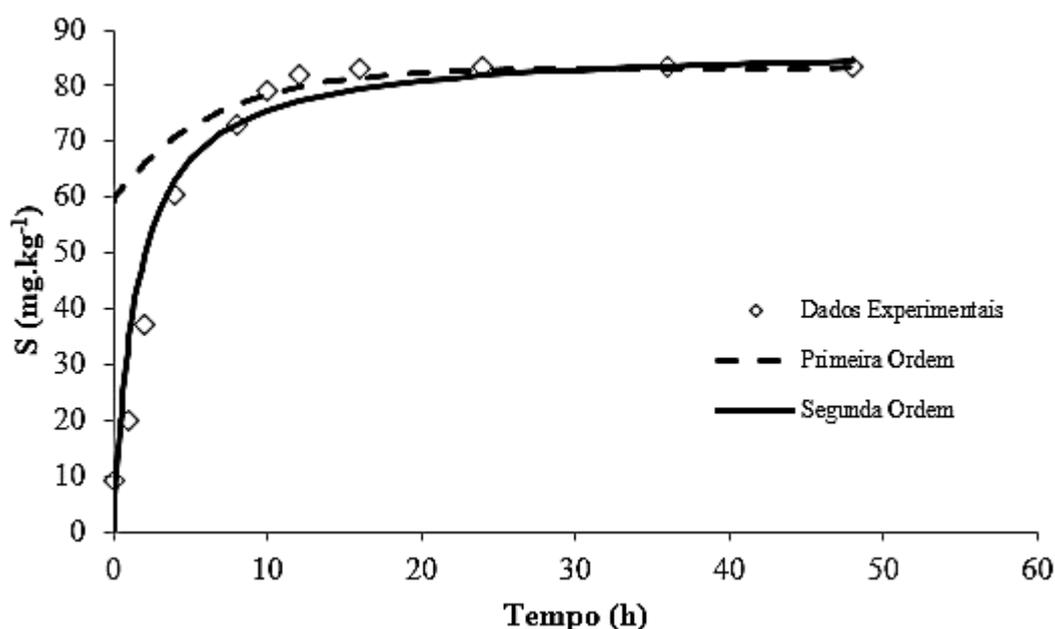
Dos resultados da Tabela 7, pode-se afirmar que os óxidos presentes no solo são frutos do próprio processo de formação, desde a mineralização das rochas até o transporte e sedimentação no local da coleta.

Vinhal-Freitas *et al.* (2010) destacaram que esses metais pesados possuem boa afinidade com os óxidos de Alumínio e Ferro, que estão presentes no solo estudado como mostrado na Tabela 6.

5.2 Ensaio de batch

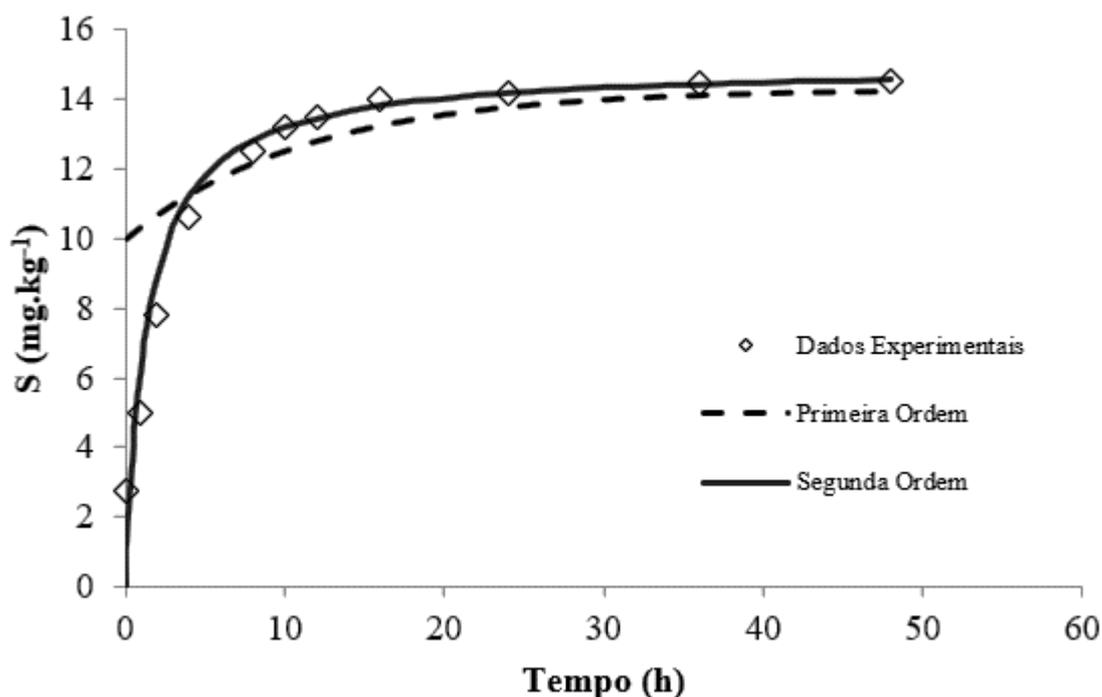
Em todas as etapas dos ensaios, o pH das soluções ficou entre 5,0 e 6,0. As cinéticas de sorção do cobre e do cádmio são apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8. Cinética de Sorção para o Cobre



Fonte: O Autor, 2019.

Figura 9. Cinética de Sorção para o Cádmi



Fonte: O Autor, 2019.

O tempo de equilíbrio de sorção foi determinado através dos gráficos de cinética de sorção mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente, e esse tempo foi de, aproximadamente, 18 h para o cobre e de 20 h para o cádmio. No primeiro caso, o valor adsorvido pelo solo foi da ordem de 82 mg.kg^{-1} e de 14 mg.kg^{-1} no segundo caso. Esses resultados indicam que o cobre tem um maior potencial de ser sorvido nesse solo do que o cádmio ou, em outras palavras, o cádmio tem maior potencial de mobilidade nesse solo em comparação ao cobre.

Esse fenômeno pode ser explicado pela presença de matéria orgânica nessa camada, visto que o cobre possui uma alta capacidade de interagir quimicamente com componentes orgânicos e minerais do solo (LINHARES *et al.*, 2010).

Os resultados dos parâmetros estatísticos em relação aos modelos de primeira e segunda ordem ajustados às cinéticas de sorção do cobre e do cádmio (Figuras 10 e 11) são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros estatísticos dos ajustes de primeira e segunda ordem.

	Modelo	EQM	RD	EM	CMR
Cobre	1° Ordem	34,978	3,355	0,312	-0,189
	2° Ordem	10,837	1,124	0,934	-0,013
Cádmio	1° Ordem	25,855	4,533	0,468	-0,102
	2° Ordem	9,061	0,844	0,935	-0,003

Fonte: O Autor, 2019.

A partir dos dados estatísticos mostrados na Tabela 7, fica claro que o modelo de 2° Ordem se ajustou melhor tanto no cobre quanto no cádmio, visto que o Erro Quadrático Médio foi menor para esse modelo, a razão de desvio e a eficiência de modelagem se aproximaram da unidade nos dois casos e o coeficiente residual de massa ficou bem próximo de zero.

Os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem aos dados das cinéticas de sorção do cobre e do cádmio estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8. Valores da capacidade de sorção em equilíbrio para os modelos ajustados

		COBRE	CÁDMIO
Cinética de Primeira Ordem	S_{e1} (mg.kg ⁻¹)	23,69	4,34
	K_1 (h ⁻¹)	0,1603	0,088
	R^2	0,672	0,693
Cinética de Segunda Ordem	S_{e2} (mg.kg ⁻¹)	86,96	14,99
	K_2 (h ⁻¹)	0,0076	0,049
	R^2	0,996	0,999

Fonte: O Autor, 2019.

Os valores das capacidades de sorção em equilíbrio reafirmam a maior afinidade de sorção do cobre com o tipo de solo estudado, visto que pelos dois modelos ajustados os valores de S_{e1} e S_{e2} foram maiores. Analisando os valores do coeficiente de determinação, percebe-se que o modelo de primeira ordem não se ajustou bem aos dados.

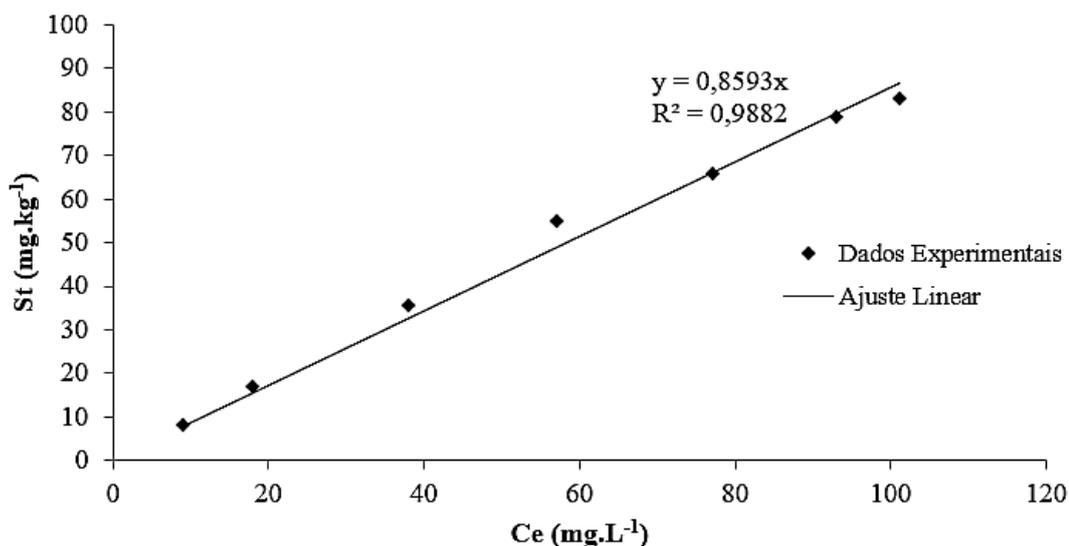
Em relação ao tempo de equilíbrio, os resultados são concordantes com o apresentado por Mellis e Rodella (2008). Em estudo que incluía os metais cobre e

cádmio, avaliaram o melhor tempo de agitação para adsorção real dos metais pesados, em geral, pelo solo e por amostras de lodo. Os autores chegaram à conclusão de que o tempo de agitação de 24 horas é o mais adequado para a obtenção da adsorção real dos metais para os dois casos. Esse valor também foi utilizado por outros trabalhos (MATTOS *et al.*, 2016; FANGJIE *et al.*, 2017).

Bogusz *et al.* (2017), em estudo para avaliar o efeito de biochar na capacidade de adsorção dos solos, confirmaram que o modelo de segunda ordem é o que melhor descreve o comportamento cinéticos desses contaminantes, obtendo um coeficiente de determinação de 1,000 para o cobre e de 0,998 para o cádmio.

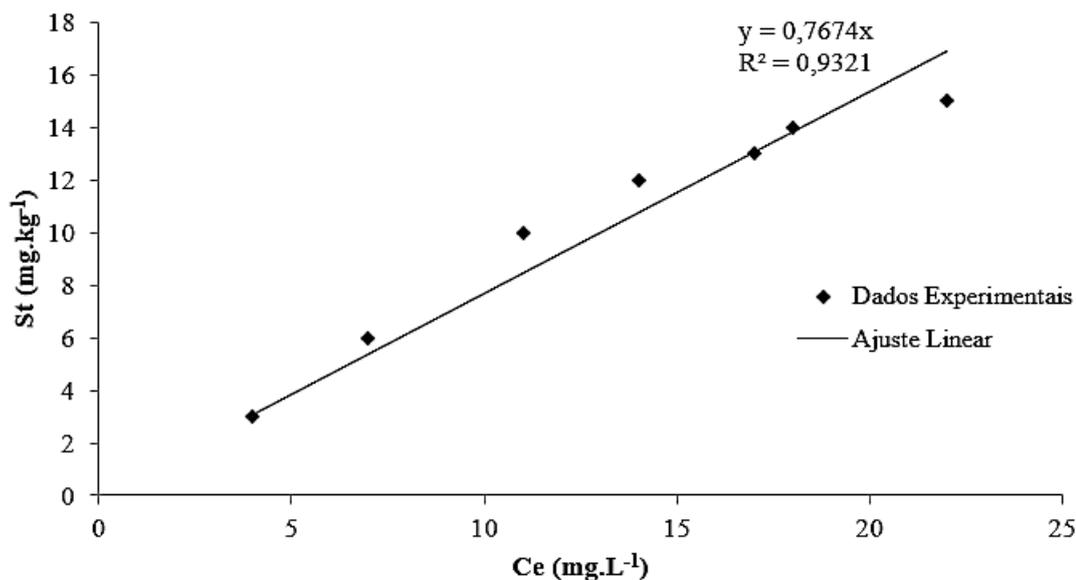
Assim, visto que os tempos para as cinéticas estudados nesse trabalho não incluíram tempos entre 16 h e 24 h, o tempo escolhido para a agitação das isotermas foi de 24 h. A seguir, são apresentadas as isotermas de sorção do cobre e do cádmio para a camada de solo estudada, respectivamente (Figuras 10 e 11).

Figura 10. Ajuste linear para a isoterma de sorção do Cobre



Fonte: O Autor, 2019.

Figura 11. Ajuste linear para a isoterma de sorção do Cádmi



Fonte: O Autor, 2019.

O ajuste da isoterma na forma linear foi bom para o cobre, mas não foi muito satisfatório para o cádmio, já que apresentaram coeficientes de determinação de 0,9882 e 0,9321, respectivamente. Os valores de K_d são os coeficientes da equação do ajuste linear, ou seja, K_d para a isoterma do cobre é de 0,8593 e o K_d do cádmio é de 0,7674. Esses valores indicam que o cobre tem um potencial maior de retenção nesse solo quando comparado ao cádmio.

Pela distribuição dos pontos experimentais obtidos para os dois casos, nota-se que ainda não houve um equilíbrio dos sítios de sorção, apenas uma tendência nos pontos de concentração mais altos, principalmente na isoterma do cádmio. Esse fato indica que as isotermas provavelmente se ajustam melhor ao modelo de Freundlich, já que esse modelo considera que os sítios de sorção ainda não foram totalmente esgotados. A falta desse patamar para as isotermas de cádmio também foi verificada por Linhares *et al.* (2008). Esses resultados indicam, ainda, que o solo ainda tinha capacidade de reter mais de ambos os contaminantes, visto que os sítios de sorção ainda não foram totalmente esgotados.

De toda forma, as isotermas foram ajustadas para ambos os modelos e os valores dos parâmetros encontrados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de adsorção ajustados para as isotermas de sorção.

Modelo de ajuste	Parâmetros	Cobre	Cádmio
Linear	Kd	0,8593	0,7674
	R ²	0,9882	0,9321
Freundlich Ajuste Linear	K _F (L.kg ⁻¹)	1,0068	0,8857
	R ²	0,995	0,978
Freundlich Ajuste Direto	K _F (L.kg ⁻¹)	1,45	1,356
	R ²	0,9913	0,9871
Langmuir Ajuste Direto	K _L (L.kg ⁻¹)	0,00272	0,0236
	R ²	0,9873	0,9795
Langmuir Ajuste Linear 1	K _L (L.kg ⁻¹)	-0,0003	-0,0047
	R ²	0,9985	0,9864
Langmuir Ajuste Linear 2	K _L (L.kg ⁻¹)	0,0012	0,0084
	R ²	0,9901	0,9661

Fonte: O Autor, 2019.

Dos dados da Tabela 9, infere-se que o Langmuir Ajuste Linear 1, apesar de graficamente apresentar um bom ajuste ($R^2 = 0,9895$ para o cobre e $R^2 = 0,9864$ para o cádmio), deve ser desconsiderado devido ao valor negativo de K_L . Os valores de K_L para os outros dois modelos de Langmuir foram bem pequenos, mas valores da mesma ordem de grandeza também foram encontrados por Linhares *et al.* (2008), que encontraram um valor de 0,0053. Valores tão próximos de zero ou negativos podem indicar que o modelo não se aplica aos dados medidos ou não possuem significado físico, ou seja, que o comportamento de adsorção dos sistemas testados não segue a suposição sobre a qual a abordagem de Langmuir é baseada (KIURSKI *et al.*, 2011). Outros trabalhos também encontraram valores negativos para os ajustes do modelo Langmuir (KIURSKI *et al.*, 2012; AMOSA *et al.*, 2016; POTGIETER *et al.*, 2018).

Bogusz *et al.* (2017) realizaram os ajustes segundos os modelos de Langmuir e Freundlich para isotermas de cobre e cádmio. Observando os valores de Langmuir, os autores obtiveram um $K_L = 0,01$ para o cobre e $K_L = 0,0036$ para o cádmio, o que

indica que a energia de ligação entre solos arenosos e esses metais são baixas, ou seja, a sorção não é difícil de se reverter.

Assim, como esperado devido ao formato da curva da isoterma, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais tanto para o cobre quanto para o cádmio. Para o cobre não houve diferença significativa entre o Freundlich Ajuste Linear e o Freundlich Ajuste Direto, para o cádmio foi para o Freundlich Ajuste Direto. Esse resultado é concordante com o encontrado por Pierangeli *et al.* (2009) para o cádmio.

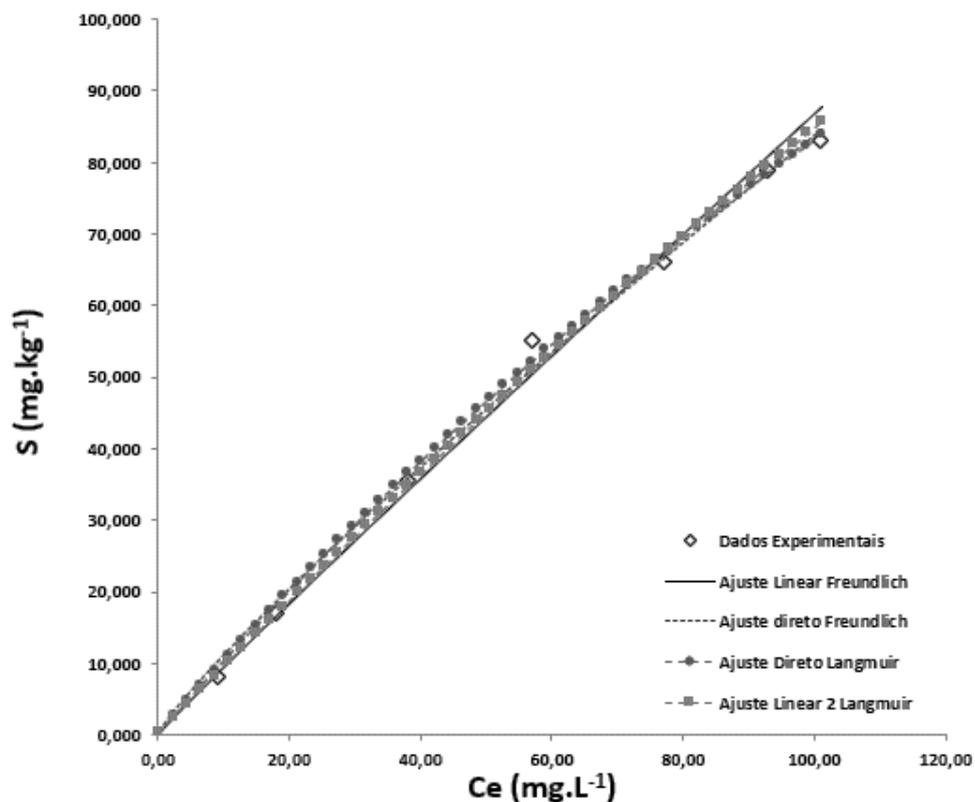
Pode-se afirmar, ainda, que o modelo de Freundlich ajustou-se melhor para os dados de cobre do que para os de cádmio.

Mishra *et al.* (2017), estudando isotermas de sorção do cobre, encontraram, para um *red soil* com condições de CTC semelhantes à amostra de solo desse trabalho, um valor de K_F igual a 1,71, o que se assemelha ao valor encontrado de 1,45 para o ajuste direto de Freundlich.

Oliveira *et al.* (2010), realizando o ajuste linear para as isotermas de sorção do cádmio, para um Nitossolo Vermelho Eutroférico de granulometria parecida com a do solo estudada nesse trabalho (79% de areia) e com valor de CTC de 3,43, obtiveram valores próximos aos mostrados na Tabela 9 ($K_d = 0,4304$ e $R^2 = 0,8566$). Essa diferença pode ser explicada pela alta CTC do solo estudado nesse trabalho, que é um fator interveniente muito importante para a adsorção do cádmio, onde Cerqueira *et al.* (2011) mostraram que a correlação entre esses parâmetros é de 0,833, sendo maior do que a correlação com o teor granulométrico, que é de 0,732.

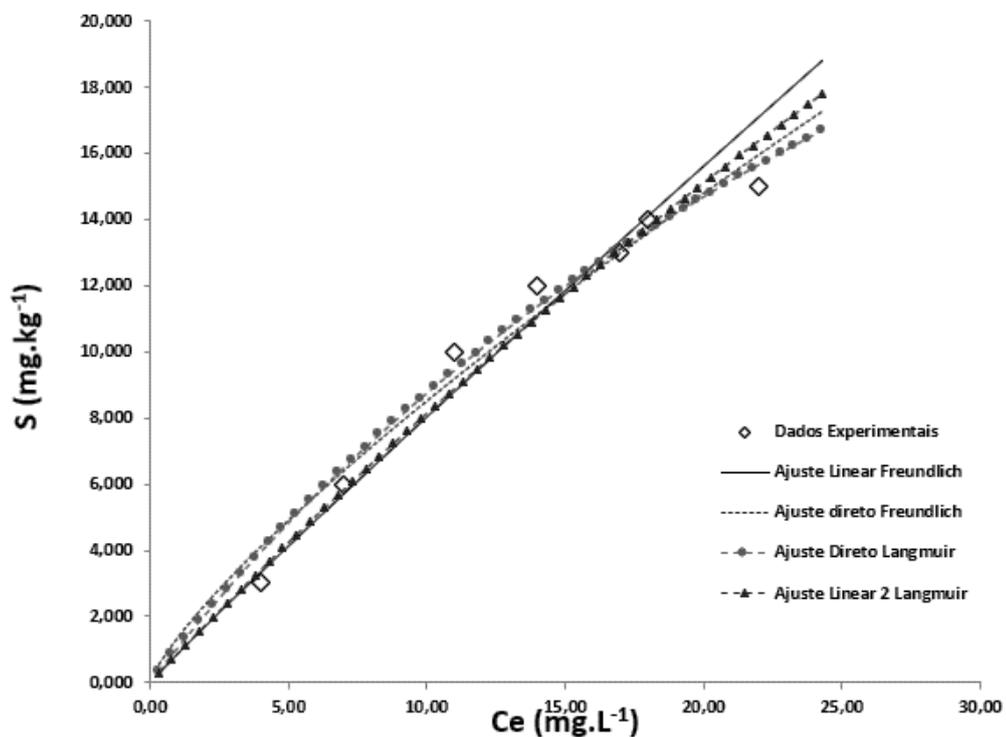
Os ajustes dessas isotermas segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir são mostrados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11. Ajustes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de sorção do Cobre.



Fonte: O Autor, 2019.

Figura 12. Ajustes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de sorção do Cádmiu.



Fonte: O Autor, 2019.

Das Figuras 11 e 12, pode-se inferir que os modelos, em sua maioria, se ajustaram bem aos dados experimentais, tanto para o cobre quanto para o cádmio. Percebe-se, ainda, que todos os ajustes sofreram desvios consideráveis para as concentrações mais altas, principalmente nas isotermas do cádmio.

5.3 Ensaio em coluna

Na Tabela 10 são apresentadas as características físicas da montagem das colunas e da passagem do traçador KBr.

Tabela 10. Parâmetros iniciais para os ensaios em colunas do KBr.

Coluna	Densidade da coluna de solo ρ_d (g.cm ⁻³)	V _p (cm ³)	Porosidade
R1	1,55	55,84	0,35
R2	1,55	55,48	0,35
R3	1,53	51,97	0,33
Média	1,54	54,43	0,34
Desvio Padrão	0,011	2,138	0,011

Fonte: O Autor, 2019.

Para cada repetição, foi passado um volume de poros com a vazão média de 0,75 ml.min⁻¹. Os valores das condições experimentais utilizadas nos ensaios são mostrados na Tabela 11.

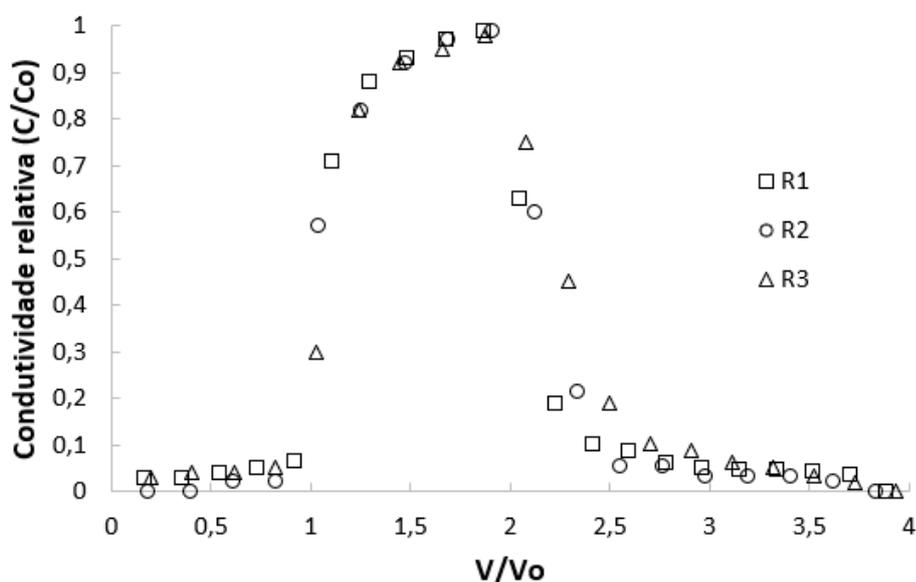
Tabela 11. Condições experimentais utilizadas nas colunas de solos para o KBr.

Coluna	v (cm.h ⁻¹)	q (cm.h ⁻¹)	Tempo de aplicação do pulso (h)
R1	22,21	7,78	1,34
R2	17,57	6,12	1,71
R3	18,98	6,65	1,58
Média	19,59	6,85	1,54
Desvio Padrão	2,38	0,85	0,19

Fonte: O Autor, 2019.

As curvas de eluição do KBr para a camada de solo estudado são mostradas na Figura 13. As curvas se mostraram similares em todas as repetições, indicando que as repetições foram satisfatórias.

Figura 13. Curvas de eluição do KBr para a camada de solo estudada.



Fonte: O Autor, 2019.

Percebe-se que as curvas do KBr estão um pouco deslocadas para a direita em relação ao ponto $V/V_o = 1,0$ e $C/C_o = 0,5$, o que representa um pequeno atraso, mas que pode ter sido resultado de alguma condição experimental e não de alguma reatividade entre o traçador e o solo. Com os valores experimentais medidos, o ajuste dos parâmetros hidrodispersivos foi realizado inicialmente para o modelo CDE. Na Tabela 12 são apresentados os valores ajustados.

Tabela 12. Parâmetros ajustados da curva eluição segundo o modelo CDE.

Coluna	D	R	R ²	λ	Número de Peclet
R1	3,287	1,066	0,992	0,148	202,07
R2	3,899	1,132	0,992	0,222	135,18
R3	3,300	1,099	0,983	0,174	172,54
Média	3,495	1,099	0,989	0,181	169,93
Desvio Padrão	0,349	0,033	0,0052	0,038	27,37

Fonte: O Autor, 2019.

Para um traçador não reativo, o resultado esperado é $R=1$. Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que os valores de R foram condizentes com o esperado. Os valores do coeficiente de dispersão foram parecidos para todas as repetições e, por isso, apresentaram pequenos desvios. Em relação à dispersividade (λ), Masipan *et al.* (2016) encontraram valores que variaram de 0,37 a 0,98 cm, o que difere do encontrado nesse trabalho, em que a média foi de 0,181 cm. Essas diferenças nos valores podem explicadas pela maior vazão utilizada, que foi, aproximadamente, três vezes maior.

Observou-se um não equilíbrio físico nessas curvas de eluição do KBr devido ao formato da curva e à presença da cauda (Figura 13), assim, se efetuou os ajustes para o modelo MIM, onde são ajustados quatro parâmetros, o que força um ajuste melhor dos dados ao modelo. Os valores ajustados para o modelo MIM é mostrado na Tabela 13.

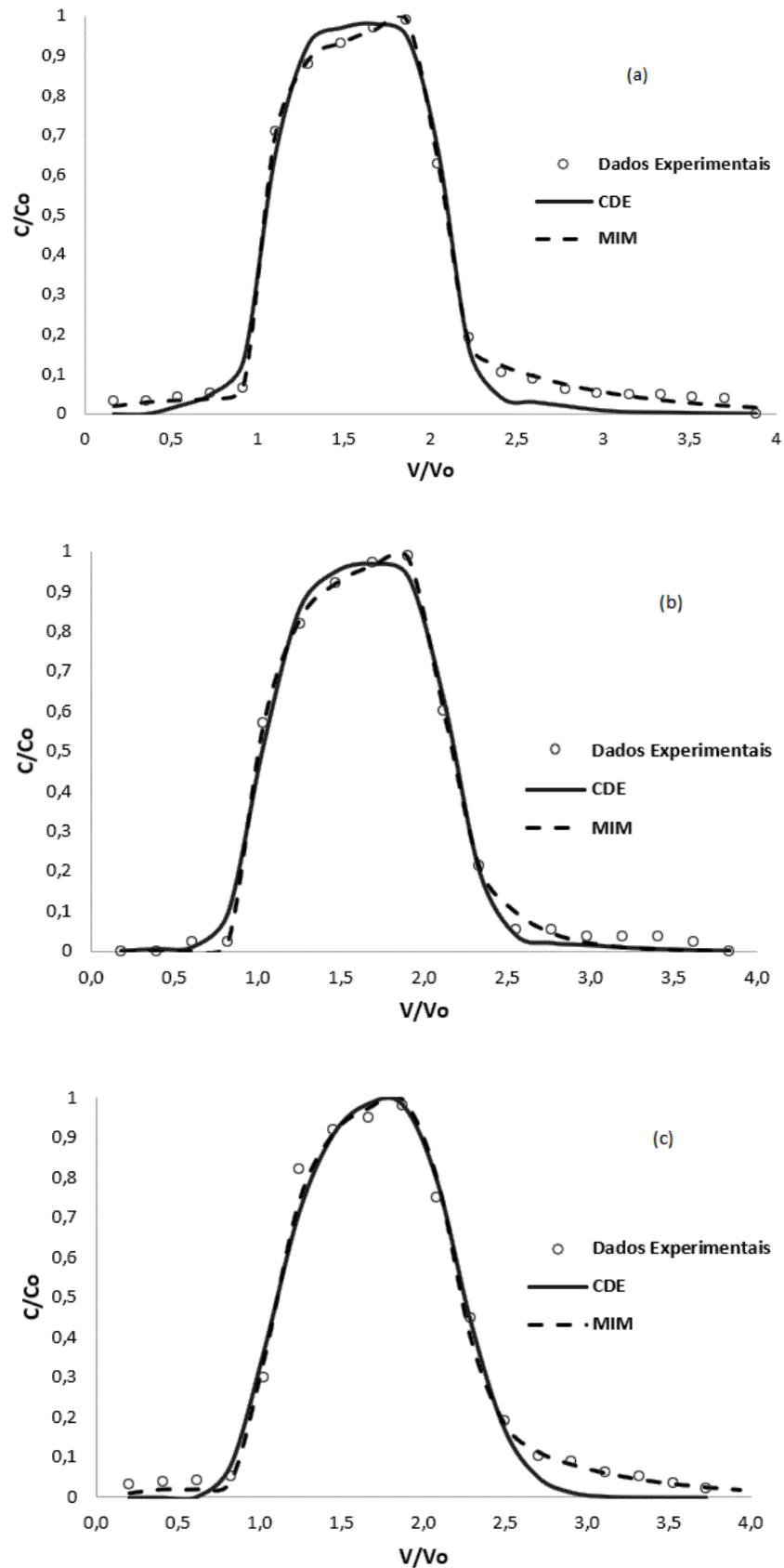
Tabela 13. Valores ajustados das curvas de eluição do KBr segundo o modelo MIM.

Coluna	D	R	β	ω	R²
R1	1,48	1,0201	0,852	0,01	0,997
R2	1,575	1,026	0,888	0,019	0,998
R3	2,200	1,09	0,867	0,01	0,992
Média	1,752	1,05	0,869	0,013	0,995
Desvio Padrão	0,391	0,04	0,018	0,005	0,003

Fonte: O Autor, 2019.

Analisando o fator de determinação (R^2), das Tabelas 12 e 13, pode-se considerar que o modelo MIM ficou melhor ajustado aos dados experimentais, já que para o CDE o $R^2 = 0,989$ e para o MIM o $R^2 = 0,995$. Além disso, o valor do fator de retardo (R) ficou levemente mais próximo da unidade no ajuste do modelo MIM do que no ajuste pelo modelo CDE, o que indica que realmente não houve uma interação considerável entre o traçador e o solo, mas apenas um não equilíbrio físico, que pode ter sido causado por alguma condição experimental. Outro parâmetro que ajuda nessa análise é o β , que quanto mais distante do valor unitário, pode indicar um maior não-equilíbrio físico. As curvas dos ajustes são mostradas na Figura 14.

Figura 14. Curvas de eluição ajustadas segundo os modelos CDE e MIM do KBr (a) R1, (b) R2 e (c) R3.



Fonte: O Autor, 2019.

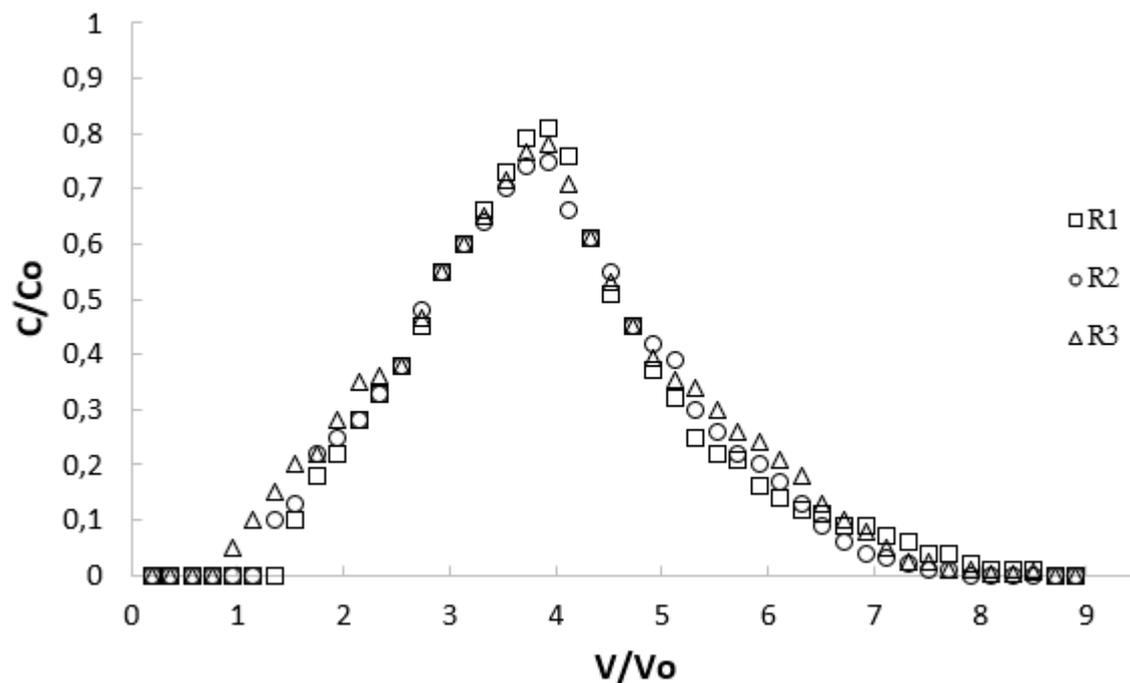
Das curvas mostradas na Figura 14, percebe-se que o modelo CDE não se ajusta bem às caudas das curvas e que, além disso, não se ajustou tão bem aos picos das curvas. Entretanto, o modelo MIM apresentou um ajuste muito bom para todos os pontos, o que realmente indica que houve um não-equilíbrio físico no transporte do traçador.

Pelo número de Peclet, pode-se dizer que o movimento do soluto no solo é predominantemente convectivo ($Pe > 10$), entretanto, para uma análise mais acertada desse parâmetro, seria interessante considerar e estudar novas vazões para o fluxo da coluna.

As curvas de eluição do cobre e do cádmio são mostradas na Figuras 15 e 16, respectivamente. Pelo formato delas, percebe-se que as curvas são assimétricas, principalmente, devido à cauda formada, o que indica um não-equilíbrio químico. A curva também deixa claro que houve mais retenção do contaminante quando comparado às curvas do KBr (Figura 13), como já era esperado, visto que foram necessários, aproximadamente, nove volumes de poros para restituir a curva.

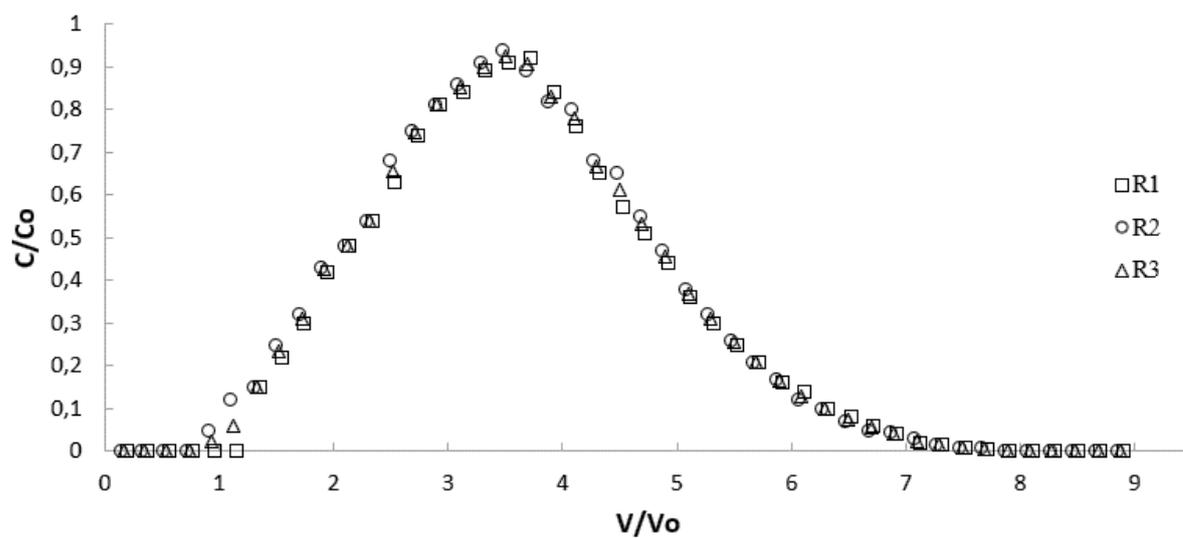
Observa-se que o pico de concentração relativa (C/Co) para o cobre foi de, aproximadamente, 0,8 enquanto o pico para o cádmio foi de 0,9, aproximadamente. Os picos das curvas ficaram bem deslocados para a direita quando comparados com a curva de eluição do KBr (Figura 14), indicando uma reatividade com o solo e, conseqüentemente, um atraso no deslocamento do fluxo desses solutos na coluna.

Figura 15. Curvas de eluição para o Cobre na camada de solo estudada.



Fonte: O Autor, 2019.

Figura 16. Curvas de eluição para o Cádmiu na camada de solo estudada.



Fonte: O Autor, 2019.

Apesar da assimetria devido às caudas das curvas, tentou-se ajustar o modelo CDE aos dados experimentais para as duas curvas. Os valores ajustados para esse modelo são demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros do Modelo CDE ajustados às curvas de eluição do Cobre e do Cádmio.

Coluna	COBRE			CÁDMIO		
	D	R	R ²	D	R	R ²
R1	36,34	3,033	0,966	47,49	2,83	0,973
R2	40,90	3,050	0,963	49,05	2,85	0,967
R3	47,54	3,112	0,938	48,27	2,84	0,971
Média	41,59	3,065	0,9557	48,27	2,84	0,970
Desvio Padrão	5,63	0,0416	0,0154	0,78	0,01	0,003

Fonte: O Autor, 2019.

Apesar dos valores do coeficiente de determinação serem até razoáveis (todos maiores que 0,9), os valores de D são muito altos e, além disso, são seguidos por valores consideravelmente altos para o R. Oliveira *et al.* (2010) identificaram que, para metais pesados, quanto maior o R, a tendência é que o D seja menor, apresentado valores menores que a unidade, o que indica que o modelo CDE não se aplica tão bem às curvas de eluição do cobre e do cádmio, e que os valores encontrados, provavelmente, não possuem significado físico.

Esse resultado já era esperado, visto que se pode notar uma falta de simetria na curva, principalmente na cauda. O próximo passo é ajustar os dados para o não equilíbrio químico, no caso desse trabalho, será o modelo de dois sítios de sorção. Na Tabela 15 são mostrados os valores dos parâmetros para o modelo de dois sítios de sorção ajustados às curvas de eluição do cobre e do cádmio.

Tabela 15. Valores dos parâmetros ajustados para as curvas de eluição do Cobre e do Cádmio para o modelo de dois sítios de sorção.

COBRE						
Coluna	D	R	β	ω	μ_1 (dias⁻¹)	R²
R1	2,211	2,205	0,6139	0,0773	0,013	0,985
R2	3,599	2,104	0,4752	0,1375	0,063	0,991
R3	4,599	2,105	0,4757	0,1024	0,059	0,979
Média	3,469	2,138	0,522	0,1057	0,045	0,985
Desvio Padrão	1,199	0,058	0,079	0,0303	0,0278	0,006
CÁDMIO						
R1	5,292	1,983	0,504	0,114	0,004	0,997
R2	4,998	1,823	0,548	0,178	0,003	0,991
R3	5,324	1,917	0,522	0,177	0,009	0,998
Média	5,205	1,907	0,525	0,156	0,0053	0,995
Desvio Padrão	0,179	0,08	0,022	0,036	0,0032	0,004

Fonte: O Autor, 2019.

Como esperado, o modelo de dois sítios de sorção obteve melhor ajuste aos dados das curvas de eluição tanto do cobre quanto do cádmio quando comparado ao modelo CDE, visto que considera um não-equilíbrio químico na interação entre a solução e o contaminante, o que foi percebido nas curvas de eluição (Figuras 15 e 16).

Os valores de R foram consideravelmente maiores que a unidade, apresentando média de 2,138 para o cobre e de 1,907 para o cádmio. Isso indica um retardo na saída desses contaminantes da coluna, causado pela interação dos mesmos com o solo. Os valores dos coeficientes de determinação foram bons para o cobre ($R^2 = 0,985$), e ainda melhores para as curvas do cádmio ($R^2 = 0,995$). Além disso, todos os valores dos desvios padrões foram pequenos em relação à ordem de grandeza dos respectivos parâmetros, excetuando o desvio padrão para o Coeficiente de Dispersão (D), que foi de 1,2 para os ajustes das curvas de eluição do cobre.

Florido *et al.* (2010) encontraram valores médios de 0,51 para o β e de 0,06 para o ω , o que indica que os valores encontrados nesse trabalho estão concordantes. Os autores também avaliaram que o aumento da concentração inicial do contaminante

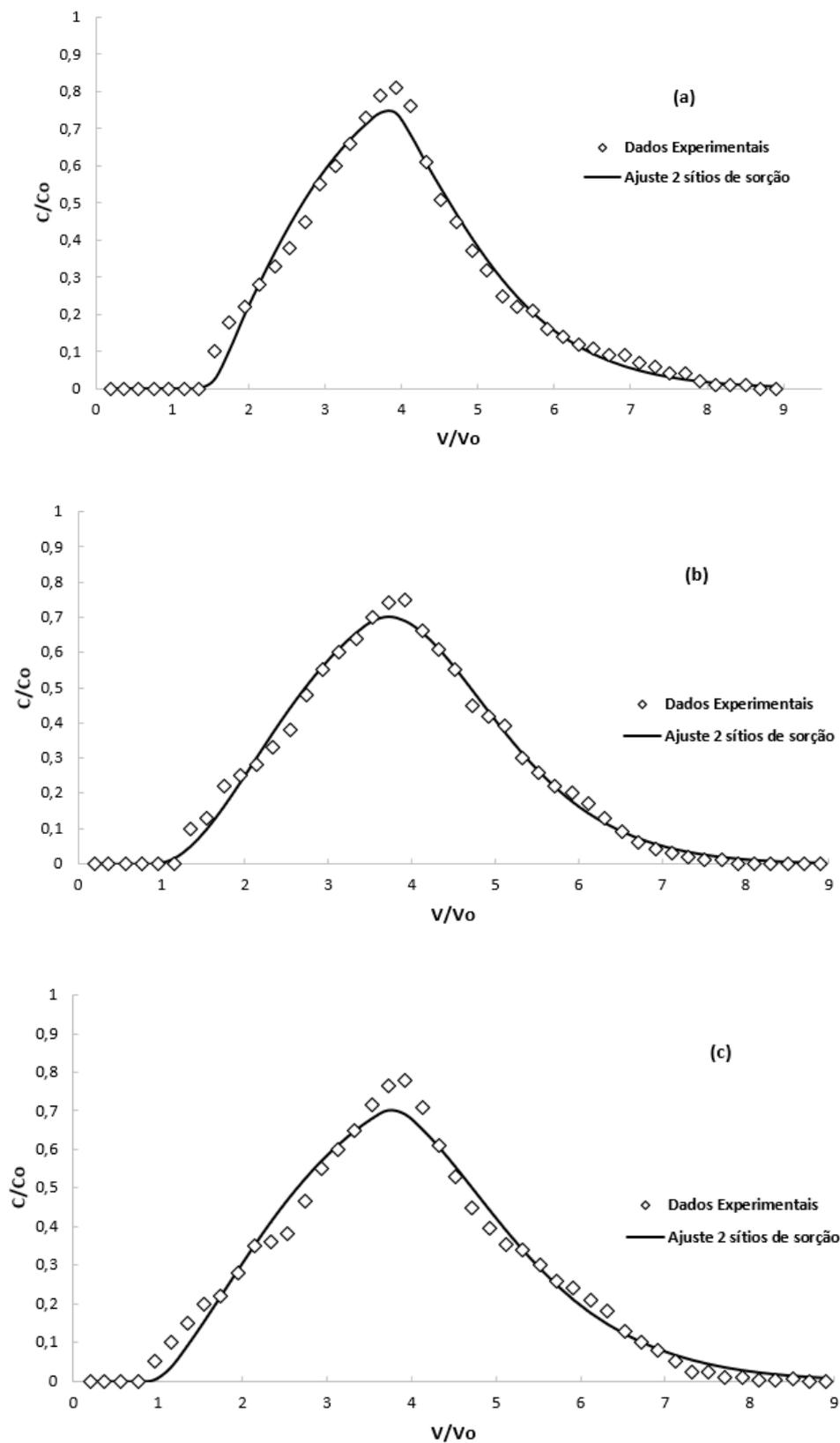
pode alterar esses valores. A combinação de valores menores para β e ω implicam em menores valores de α , assim, pode-se dizer que o equilíbrio de sorção é atingido de forma mais rápida para ambos os conjuntos analisados (WIKINIYADHANE *et al.*, 2015). Além disso, Radcliffe e Simunek (2010) destacam que valores de β próximos da unidade poderiam indicar equilíbrio químico, o que não ocorreu para nenhuma das curvas apresentadas e, assim, a aplicação do modelo de dois sítios de sorção é coerente.

Fonseca *et al.* (2011), em estudo com colunas de solos de mesma classificação textural que o desse trabalho (74,3% de areia e 2,58% de argila) para o estudo da mobilidade do cádmio e do cobre, encontraram valores para o parâmetro $R = 2,7$ e para o $\beta = 0,99$ para o cádmio e de $R = 4,9$ e $\beta = 0,99$ para o cobre. Essa diferença pode ser explicada pela alta diferença nos valores de CTC, que no trabalho desses autores foi de 12,52, já que o cádmio é altamente sensível a esse parâmetro. O parâmetro β confirma essa ideia, visto que os autores também mostraram que menores valores de β indicam uma mobilidade maior do contaminante no solo.

Chotpantarat e Kiatvarangkul (2018) também realizaram ajustes para ensaios em colunas de solo formado prioritariamente por areia utilizando cádmio como contaminante e ajustaram as curvas para os modelos de CDE e dois sítios de sorção. Os autores encontraram um ajuste melhor para o modelo CDE, que apresentou um $R^2 = 0,9868$ contra um $R^2 = 0,9859$ para o modelo de dois sítios de sorção. Em suas curvas de eluição, a concentração relativa C/C_0 atingiu o valor de 1, o que pode levar a um melhor resultado do ajuste pelo CDE.

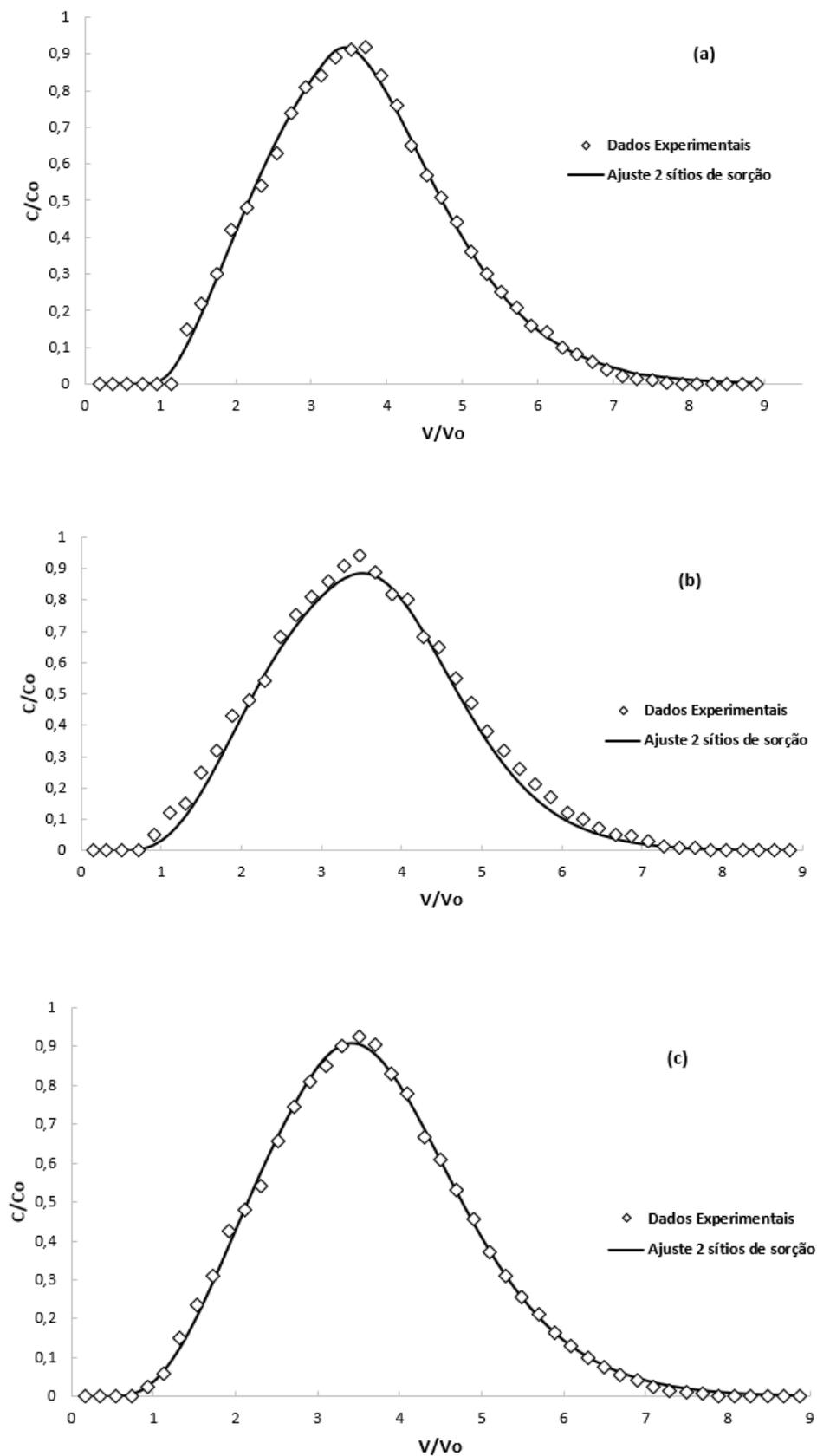
Nas Figuras 17 e 18 são mostradas as curvas de eluição do cobre e do cádmio, respectivamente, ajustadas ao modelo de dois sítios de sorção.

Figura 17. Curvas de eluição do cobre ajustadas segundo o modelo de dois sítios de sorção para as repetições (a) R1, (b) R2 e (c) R3.



Fonte: O Autor, 2019.

Figura 18. Curvas de eluição do cádmio ajustadas segundo o modelo de dois sítios de sorção para as repetições (a) R1, (b) R2 e (c) R3.



Fonte: O Autor, 2019.

Percebe-se que o modelo de dois sítios de sorção se ajustou muito bem às curvas de eluição do cádmio e razoavelmente bem às curvas do cobre, pois houve dificuldade nos ajustes dos picos das curvas. Por ter mais parâmetros a serem ajustados, o modelo desenha bem a cauda após o pico, dando uma boa noção do comportamento da interação estudada.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram estudadas as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no processo de transporte dos metais pesados cobre e cádmio para um solo aluvionar do Alto do Capibaribe, no semiárido brasileiro.

O cobre possui bem mais afinidade com o solo estudado do que o cádmio. A cinética de sorção foi melhor descrita pelo modelo de ajuste de segunda ordem e o tempo de equilíbrio foi de 18 h para o cobre e de 20 h para o cádmio. As isotermas de sorção, para os dois contaminantes, ficaram melhor ajustadas para o modelo de Freundlich quando comparado ao modelo de Langmuir. Não houve diferença significativa entre os modelos Freundlich Ajuste Linear e Freundlich Ajuste Direto para as isotermas do cobre. Para o cádmio, o Freundlich Ajuste Direto foi o que melhor se adequou.

Para os ensaios de transporte, foi verificado que, para o traçador não reativo, houve a presença de não-equilíbrio físico, o que foi indicado pelo melhor ajuste do modelo MIM. Foi verificado, também, um não-equilíbrio químico para ambos os contaminantes, devido à presença da cauda e, em seguida, pelos parâmetros ajustados ω e β . Diante disso, o ajuste pelo modelo de dois sítios de sorção foi o que melhor representou o comportamento da mobilidade do cobre e do cádmio no solo estudado.

Da junção dos resultados dos dois ensaios realizados, fica claro que há uma alta mobilidade dos metais pesados no solo de camada superficial estudado. Assim, é necessário investigar a retenção e a mobilidade nas camadas inferiores.

Como conclusão final, reforça-se a aplicabilidade e a confiabilidade dos resultados dos ensaios de Batch e em coluna de solos para estudar a mobilidade e retenção de metais pesados em solos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros:

- Estudar vazões variadas para o estudo do transporte no ensaio de colunas de solo, de forma a se obter um resultado mais apurado da sorção em baixas velocidades de fluxo, que pode beneficiar o processo de difusão e favorecer a sorção;
- Realizar o ensaio de Batch variando o pH das amostras, de forma a verificar a influência desse parâmetro na sorção, visto que, na natureza, devido a outros contaminantes, o pH das soluções presentes no solo pode variar consideravelmente;
- Avaliar a remobilização da parte sorvida devido a outros metais pesados, como Chumbo ou Zinco;
- Estudar a interação competitiva entre os dois metais e a influência direta da presença de outros tipos encontrados no ensaio do EDXRF.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. F.; HAYDAR, S. **Evaluation of a newly developed biosorbent using packed bed column for possible application in the treatment of industrial effluents for removal of cadmium ions.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 62, p. 122 – 131. 2016.
- AGILENT. **Flame atomic absorption spectrometry – Analytical Methods.** Agilent Technologies, 40ª edição. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/0009.pdf>. Acesso em: 12/11/18. 2017.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S.. **Physicochemical characterization and bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria.** Journal of Hazardous Material, v. 164, p. 322 – 328. 2009.
- AMOS, M. K.; JAMIL, M. S.; ALKHATIB, M. F. R.; TAJARI, T.; JIMAT, D. N.; OWOLABI, R. U.. **Turbidity and suspended solids removal from high-strength wastewater using high surface area adsorbent: Mechanistic pathway and statistical analysis.** Cogent Engineering, v.3, p. 1 – 18. 2016.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **A questão da água no Nordeste.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Agência Nacional de Águas – Brasília, DF. 2012
- ASA BRASIL. **Semiárido – É no semiárido que a vida pulsa!** Articulação do Semiárido Brasileiro. Disponível em: <http://www.asabrasil.org.br/semiario>. Acesso em 07/02/2018. 2017.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Copper.** U.S. Department of Health and Human Services. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>. Acesso em: 15/10/2018. 2004.
- _____. **Toxicological Profile for Cadmium.** U.S. Department of Health and Human Services. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. Acesso em: 15/10/2018. 2012.
- BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; TORNISIELO, L.. **Simulação do transporte e da sorção de Imazaquin em colunas de solo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 30, p. 615 – 623. 2006.
- BERTOL, O. J.; FEY, E.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, O. J.; RIZZI, N. E.. **Mobilidade de P, Cu e Zn em colunas de solo sob sistema de semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.34, p. 1841 – 1850. 2010.
- BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R.. **Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil.** Environmental Geochemical Health. 2017.
- BRADL, H. B.; KIM, C.; KRAMAR, U.; STUBEN, D.. **Heavy metals in the Environment.** Cap. 02 – Interactions of Heavy Metals. Elsevier. 2005.

BRAGA, B. (organizador). **Introdução à engenharia ambiental**. 2^o ed. Pearson Prentice Hall. São Paulo. 2005.

BURAK, D. L.. **Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Viçosa – MG. 189 p.. 2008.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S.. **Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 40, n.4, p. 361-367. 2005.

CAPUTO, H. P.. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 5^a edição. 244 f. 1986.

CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M.. **Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.14, n.7, p. 698-704. 2010.

CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; SILVA, V. L.; MOREL, M. C.; GAUDET, J. P.. **Lixiviação de naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.37, p. 1415-1422. 2013.

CARMO, A. I.. **Sorção e transporte reativo do naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife – PE. 82 f.. 2012.

CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B.. **Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na serra gaúcha do Rio Grande do Sul**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.32, p. 1479 – 1487. 2008.

CERQUEIRA, B.; COVELO, E. F.; ANDRADE, L.; VEJA, F. A.. **The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd**. Geoderma, v. 162, p. 20 – 26. 2011.

CHEN, H.; YUAN, X.; LI, T.; HU, S.; JI, J.; WANG, C.. **Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factor in different soil-crop systems of the industrialization region, China**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 126, p. 193-201. 2016.

CHOTPANTARAT, S.; KIATVARANGKUL, N.. **Facilitated transport of cádmium with montmorillonite KSF colloids under different pH conditions in water-saturated sand columns: Experiment and transport modeling**. Water Research, v. 146, p. 216 – 231. 2018

CIRILO, J. A.; CABRAL, J. J. S. P.; FERREIRA, J. P. C. L.; OLIVEIRA, M. J. P. M.; LEITÃO, T. E.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; GÓES, V. C.. **O uso sustentável dos**

recursos hídricos em regiões semi-áridas. Editora Universitária da UFPE. 508 p. Recife – PE. 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução **CONAMA N° 396**, de 03 de abril de 2008. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. 2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução **CONAMA N° 420**, de 28 de dezembro de 2009. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. 2009.

CONCIANI, R.. **Estudo comparativo da mobilidade de contaminantes inorgânicos em solos laterítico e não laterítico.** Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília – DF. 102 p.. 2016.

CONTI, I. L.; SCHROEDER, E. O.; (org.). **Convivência com o Semiárido Brasileiro: Autonomia e Protagonismo Social.** Editora IABS. 210 p. Brasília – DF. 2013.

COSTA, C. T.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M.. **Ensaio de deslocamento de líquido miscível na determinação dos parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvial.** Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 11, n. 2, p. 111-122. 2006.

ELBANA, T. A.; SELIM, H. M.; AKRAMI, N.; NEWMAN, A.; SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J.. **Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics.** Geoderma, v. 324, p. 80 – 88. 2018.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo.** Centro Nacional de Pesquisa de solos, 2ª ed., Rio de Janeiro – RJ, 212 f. 1997.

FANGJIE, Q.; YAN, Y.; LAMB, D.; NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; LIU, Y.; OK, Y. S.; DONNE, S. W.; SEMPLE, K. T.. **Thermal stability of biochar and its effects on cadmium sorption capacity.** Bioresource Technology, v. 246, p. 48 – 56. 2017.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616 – 645. 2009.

FERNANDÉZ, Z. H.; SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; SILVA, E. B.; FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C.; FARIAS, E. E. G.. **EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 189, n. 447. 2017.

FLORIDO, A.; VALDERRAMA, C.; ARÉVALO, J. A.; CASAS, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.. **Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu(II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column.** Chemical engineering Journal, v. 156, p. 298 – 304. 2010.

FONSECA, B.; FIGUEIREDO, H.; RODRIGUES, J.; QUEIROZ, A.; TAVARES, T.. **Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study.** Geoderma, v. 164, p. 232 – 237. 2011.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C.. **Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils**. Applied Geochemistry, v. 18, p. 795 – 804. 2003.

FREEZE, A. R.; CHERRY, J. A.. **Águas Subterrâneas**. Edição Instituto Água Sustentável. São Paulo – SP. 698 f. 1979.

GARCIA, W. V.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; ANDREOTE, F. D.. **Deslocamento miscível de um efluente de indústria de explosivo em colunas de solo**. Bragantia, v.71, n.1, p. 98 – 105. 2012.

GONDIM, M. V. S.. **Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife. 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G.. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry, v. 34, p. 451 – 465. 1999.

IBGE. **Cidades do Brasil – Censo 2010**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 07/08/2018. 2010.

INSA – Instituto Nacional do Semiárido. **Divisão Político Administrativa do Semiárido Brasileiro**. Disponível em: https://portal.insa.gov.br/images/imagens-noticias/2017/11/MAPA_POLITICO.pdf. Acesso em: 18/02/2019. 2017.

IZQUIERDO, M.; TYE, A. M.; CHENERY, S. R.. **Sources, lability and solubility of Pb in alluvial soils of the River Trent catchment, U.K.**. Science of the Total Environment, v. 433, p. 110 – 122. 2012.

JAISHANKAR, M; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N.. **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals**. Interdisciplinary Toxicology, v. 7, n. 2, p. 60 – 72. 2014.

JESUS, S. C.. **Estudo in situ e em laboratório da mobilidade de metais pesados em solo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Viçosa – MG. 149 f. 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press, 3ª Ed. 315 p. 2001.

KARIMZADEH, L.; LIPPMANN-PIKPE, J.; FRANKE, K.; LIPPOLD, H.. **Mobility and transport of copper (II) influenced by the microbial siderophore DFOB: Column experiment and modelling**. Chemosphere, v. 173, p. 326 – 326. 2017.

KIURSKI, J.; ADAMOVIC, S; KRSTIC, J.; OROS, I.; MILORADOV, M. V.. **Adsorption efficiency of low-cost materials in the removal of Zn(II) ions from printing developer**. Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering, p. 61 – 66. 2011.

KIURSKI, J.; ADAMOVIC, S.; OROS, I.; KRSTIC, J.; KOVACEVIC, I.. **Adsorption feasibility in the Cr(total) ions removal from waste printing developer**. Global NEST Journal, v. 14, n. 1, p. 18 – 23. 2012.

KRISHNA, A. K.; SATYANARAYANAN, M.; GOVIL, P. K.. **Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: A case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 366 – 373. 2009.

KOBIELSKA, P. A.; HOWARTH, A. J.; FARHA, O. K.; NAYAK, S.. **Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water.** Coordination Chemistry Review, v. 358, p. 92 – 107. 2018.

LAFUENTE, A. L.; GONZÁLEZ, C.; QUINTANA, J. R.; VÁZQUEZ, A.; ROMERO, A.. **Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region.** Geoderma, v.145, p. 238-244. 2008.

LAMKE-DE-CASTRO, M. L.; BORGES, J. D.; LEANDRO, W. M.. **Sorção competitiva entre cádmio e cromo em Latossolo variando pH e eletrólito de suporte.** Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v.10, n.3, p. 396 – 402. 2015.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular.** Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 254 p. 2001.

LEMO, R. C. de; SANTOS, R. D.. **Manual de descrição e coleta de solo no campo.** 3. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 84 p.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M.; SANTOS, E. A.; IANHEZ, R.. **Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos brasileiros.** Acta Agronômica, v. 59, n.3, p. 303 – 315. 2010.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A.. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros.** Revista Tecnológica, v. 17, p. 49 – 60. 2008.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M.. **Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.44, n.3, p. 291 – 299. 2009.

LV, J.; WANG, Y.. **Multi-scale analysis of heavy metals sources in soils of Jiangsu Coast, Eastern China.** Chemosphere, v. 212, p. 964 – 973. 2018.

MARTINS, J. M.; MERMOUD, A.. **Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems.** Journal of Contaminant Hydrology, v. 33, p. 187 – 210. 1998.

MASIPAN, T.; CHOTPANTARAT, S.; BOONKAEWWAN, S.. **Experimental and modelling investigations of tracer transport in variably saturated agricultural soil of Thailand: Column study.** Sustainable Environment Research, v. 26, p. 97 – 101. 2016.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A.. **Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils.** Environmental Pollution, v.111, p. 429-435. 2001.

MATOS, A. T.; GARIGLIO, H. A. A.; MONACO, O. A. V. L.. **Deslocamento miscível de cátions provenientes da vinhaça em colunas de solo.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.17, n.7, p. 743 – 749. 2013.

MATTOS, A. G.; SOBRINHO, N. M. B. A.; LIMA, E. S. A.; GUEDES, J. N.; SOUSA, F. F.. **Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio do Rio Paraíba – RJ, Brasil.** Revista Ciência Agronômica, v. 47, n.1, p. 1 – 12. 2016.

MELLIS, E. V.; RODELLA, A. A.. **Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em latossolo tratado com lodo de esgoto.** Bragantia, v. 67, n. 4, p. 977 – 982. 2008.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. **Caraterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco.** Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v. 1, n. único, p. 81-87. 2006.

MILFONT, M. L.. **Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife. 2006.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; GOUVEIA, E. R.; CORREA, M. M.. **Transporte do paclobutrazol em colunas de solos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, p. 2165 – 2175. 2008.

MINKINA, T. M.; NEVIDOMSKAYA, D. G.; POLSHINA, T. N.; FEDOROV, Y. A.; MANDZHIEVA, S. S.; CHAPLYGIN, V. A.; BAUER, T. V.; BURACHEVSKAYA, M. V.. **Heavy metals in the soil-plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog bay Coast.** J Soils Sediments, v. 17, p. 1474 – 1491. 2015.

MISHRA, S. R.; CHANDRA, R.; JIPSI, K. A.; SAVARIYA, D. B.. **Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types.** Environmental Technology & Innovation, v. 7, p. 887 – 101. 2017.

MOURA, A. E. S. S.; CARVALHO, J. F.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; CARMO, A. I.; MAGALHÃES, A. G.; SOUSA, C. C. M.; ANTONINO, A. C. D.; ARAÚJO, J. A. C.; MELO, R. O.. **Determinação de parâmetros hidrodispersivos em solos da Zona da Mata de Pernambuco.** Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 18, n.3, p. 109 – 115. 2013.

NASCENTES, R.. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Viçosa – MG. 174 f. 2006.

NTCPE – Núcleo Gestor da cadeia têxtil e de confecções em Pernambuco. **Cadeia têxtil e confecções.** Disponível em: <http://www.ntcpe.org.br/?page_id=496>. Acesso em 25/03/2018.

NOGUEIRA, L. A. H.; CAPAZ, R. S. (org.). **Ciências ambientais para engenharia.** Elsevier Editora, 1ª ed.. Rio de Janeiro – RJ. 2014.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D.. **Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.14, n.7, p. 776 – 782. 2010.

PAPIC, M.; VUKOVIC, M.. **Multivariate analysis of contamination of alluvial soils with heavy metals in Cacak, Serbia**. Romanian Journal of Physics, v. 60, N. 7-8, p. 1151 – 1162, Bucharest. 2015.

PAULA FILHO, F. J.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; AGUIAR, J. E.; PERES, T. F.. **Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil**. Marine Pollution Bulletin, v. 91, n.2, p. 424 – 428. 2015.

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; ARANTES, S. A. C. M.. **Sorção do cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato**. Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v.4, n.1, p. 42 – 47. 2009.

POTGIETER, J. H.; PEARSON, S.; PARDESI, C.. **Kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of methylene blue using fly ash under batch, column, and heap leaching configurations**. Coal Combustion and Gasification Products, v. 3, p. 23 – 33. 2018.

PREVEDELLO, C. L. **Física do solo com problemas resolvidos**. 2º ed. Curitiba, 474 p. 2015.

QI, Z.; FENG, S.; HELMERS, M. J.. **Modeling Cadmium Transport in Neutral and Alkaline soil Columns at Various Depths**. Pedosphere, v. 22, n. 3, p. 273 – 282. 2012.

RABELO, A. E. C. G. C.. **Retenção e mobilidade da sulfadiazina em um aluvionar do Alto do Capibaribe**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife – PE. 2018.

RADCLIFFE, D. E.; SIMUNEK, J.. **Soil physics with Hydrus: Modeling and Applications**. CRC Press, 373 f. 2010.

PEREZ, A. M. R.; PARADELO, M.; MUNOZ, J. C. N.; ESTÉVEZ, M. A.; SANJURJO, M. J. F.; RODRÍGUEZ, E. A.; DELGADO, A. N.. **Heavy metal retention in copper mine soil treated with mussel shells: Batch and column experiments**. Journal of Hazardous Materials, v. 248, p. 122 – 130. 2013.

ROMIC, M.; ROMIC, D. **Heavy metal distribution in agricultural top-soils in urban areas**. Environmental Geology, v. 43, p. 795 – 805. 2003.

RONQUIM, C. C.. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, v.8, 30 f. 2010.

SANTANA, D. C.. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes**. Tese de

Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal – RN. 178 p. 2008.

SEBRAE. **Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do agreste pernambucano, 2012.** 2013.

SHEHZADI, M.; AFZAL, M.; KHAN, M. U.; ISLAM, E.; MOBIN, A.; ANWAR, S.; KHAN, Q. M.. **Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typha domingensis* and textile effluent-degrading endophytic bacteria.** Water Research, v. 58, p. 152 – 159. 2014.

SHOKR, M. S.; EL BAROUDY, A. A.; FULLEN, M A.; EL-BESHBESHY, T. R.; ALI, R. R.; ELHALIM, A.; GUERRA, A. J. T.; JORGE, M. C. O.. **Mapping of heavy metal contamination in alluvial soils of the middle Nile Delta of Egypt.** Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 24:3, p. 218-231. 2016.

SILVA, V. P. R.; PEREIRA, E. R. R.; AZEVEDO, P. V.; SOUSA, F. A. S.; SOUSA, I. F.. **Análise da pluviometria e dias chuvosos na região do Nordeste do Brasil.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n.2, p. 131 – 138. 2011.

SIMUNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. TH.; SEJNA, M.; TORIDE, N.; LLEIJ, F. J.. **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation.** U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA. 1999.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S.. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** Química Nova, v. 24, n. 3, p. 324 – 330. 2001.

SOUZA, N. R.. **Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3OH$) em solos contaminados com Pb e remediados com $NH_4H_2PO_4$.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. Ilha Solteira – SP. 92 p.. 2012.

SUDENE – SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DO NORDESTE. Resolução N° 107, de 27 de Julho de 2017. Ministério da Integração Nacional, Recife - PE. 2017. **SUDENE. Delimitação do Semiárido.** Disponível em: <http://www.sudene.gov.br/images/arquivos/semiarido/arquivos/mapa-semiarido-1262-municipios-Sudene.pdf>. Acesso em: 03/10/2018. 2017.

TEPANOSYAN, G.; MAGHAKYAN, N.; SAHAKYAN, L.; SAGHATELYAN, A.. **Heavy metals pollution levels and children health risk assessment of Yerevan kindergartens soils.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 142, p. 257 – 265. 2017.

THOMÉ, A.; KNOP, A.. **Movimento de contaminantes no solo.** II Simpósio Nacional Sobre o Uso de Água na Agricultura. 2006.

TORIDE, N.; LEJI, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T.. **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0.** Research Report, n. 137, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA. 1995.

TORIDE, N.; LEJI, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T.. **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1.** Research Report, n. 137, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA. 1999.

VAN, H. T.; NGUYEN, L. H.; NGUYEN, V. D., NGUYEN, X. H.; NGUYEN, T. H.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; RINKLEBE, J.; TRAN, H. N.. **Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: Batch and column studies.** Journal of Environmental Management. Available Online. 2018.

VIDAL, M.; SANTOS, M. J.; ABRÃO, T.; RODRÍGUEZ, J.; RIGOL, A.. **Modeling competitive metal sorption in a mineral soil.** Geoderma, v. 149, pp. 189 – 198. 2009.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B.. **Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir.** Agropecuária Técnica, v.31, n. 2, p. 153 – 163. 2010.

VOLLMANNOVA, A.; KUJOVSKY, M.; STANOVIC, R.; ARVAY, J.; ARANGOZO, L.. **Contamination of the Alluvium of the Nitra River in Slovakia by Cadmium, Mercury and Lead as a Result of Previous Intense Industrial Activity.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 97, p. 561 – 568. 2016.

XIANG, L.; XIAO, T.; MO, C.; ZHAO, H.; LI, Y.; LI, H.; CAI, Q.; ZHOU, D.; WONG, M.. **Sorption kinetics, isotherms, and mechanism of aniline aerofloat to agricultural soils with various physicochemical properties.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 154, pp. 84 – 91. 2018.

WIKINIYADHANE, R.; CHOTPANTARAT, S.; ONG, S. K.. **Effects of kaolinite colloids on Cd²⁺ transport through saturated sand under varying ionic strength conditions: Column experiments and modeling approaches.** Journal of Contaminant Hydrology, v. 182, p. 146 – 156. 2015.

YANEVA, Z.; KOUMANOVA, B.. **Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 293, n. 2, p. 303 – 311. 2006.