



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

**FERNANDO XAVIER DE ASSIS**

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS EM MISTURA NOS  
SOLOS DE SISTEMAS COMPENSATÓRIOS DE INFILTRAÇÃO DE ÁGUAS  
PLUVIAIS DA CIDADE DO RECIFE (BR): EXPERIMENTAÇÃO E MODELAGEM**

Recife  
2020

**FERNANDO XAVIER DE ASSIS**

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS EM MISTURA NOS  
SOLOS DE SISTEMAS COMPENSATÓRIOS DE INFILTRAÇÃO DE ÁGUAS  
PLUVIAIS DA CIDADE DO RECIFE (BR): EXPERIMENTAÇÃO E MODELAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador Brasileiro: Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino

Orientador Francês: Prof. Dr. Jean Manuel F. Martins

Coorientador Brasileiro: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho

Coorientador Francês: Prof. Dr. Lorenzo Spadini

Recife

2020

- A848a Assis, Fernando Xavier de.  
Avaliação da transferência de metais pesados em mistura nos solos de sistemas compensatórios de infiltração de águas pluviais da cidade do Recife (BR): experimentação e modelagem / Fernando Xavier de Assis - 2020.  
169 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador Brasileiro: Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino.  
Orientador Francês: Prof. Dr. Jean Manuel F. Martins.  
Coorientador Brasileiro: Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho.  
Coorientador Francês: Prof. Dr. Lorenzo Spadini.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2020.  
Inclui Referências e Anexos.
1. Energia Nuclear. 2. Metais pesados. 3. Isotermas de adsorção. 4. Competição. 5. Colunas de solo. 6. Contaminação. 7. Mobilidade. I. Antonino, Antônio Celso Dantas (Orientador). II. Martins, Jean Manuel F. (Orientador). III. Coutinho, Artur Paiva (Coorientador). IV. Spadini, Lorenzo (Coorientador Francês). V. Título.

UFPE

621.4837 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-105

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

A Comissão Examinadora da Defesa de Tese de Doutorado em  
Cotutela com a Universidade Grenoble Alpes (UGA), França

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS EM MISTURA NOS  
SOLOS DE SISTEMAS COMPENSATÓRIOS DE INFILTRAÇÃO DE ÁGUAS  
PLUVIAIS DA CIDADE DO RECIFE (BR): EXPERIMENTAÇÃO E MODELAGEM**

defendida por

**FERNANDO XAVIER DE ASSIS**

Considera o candidato APROVADO

Recife, 01 de Julho de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Jean Manuel F. Martins (Orientador)  
Université Grenoble Alpes

---

Prof. Dr. Artur Paiva Coutinho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Laurent Lassabatère (Examinador Externo)  
Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat

---

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa (Examinador Externo)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Profa. Dra. Suzana Maria Gico Lima Montenegro (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Claude Hammecker (Examinador Externo)  
Institute of Research for Development, Montpellier

"Seca-se a erva e murcha a flor; mas a palavra de nosso Deus subsiste eternamente."

Isaías 40:8

A minha mãe, Maria da Conceição e meus avós José Xavier e Benedita Maria, pela dedicação, cuidado e amor incondicional, sem eles, não teria chegado até aqui.

DEDICO

A minha esposa, Deyse Xavier e meu filho Miguel Xavier, por fazerem parte deste trabalho e de minha vida. Eles são minha alegria e minha razão de viver, nossas vidas estão para sempre, unidas e entrelaçadas.

OFEREÇO

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por sua misericórdia, sua infinita bondade, seu amor incomensurável e incondicional e por ter tornado esse sonho possível. Tudo foi idealizado por Ele e para Ele, para que Seu nome fosse mais uma vez exaltado. Meu Senhor, obrigado.

A minha mãe, Maria da Conceição Silva, minha avó, Benedita Maria da Silva (*in memoriam*) e meu avô, José Xavier da Silva. A coragem, determinação e amor dessas pessoas me inspiram e me ancoram.

A minha sogra, Jedida Xavier e meu sogro, Paulo Fernando de Assis, pelo carinho e apoio constante, são parte importante de minha vida, e são aqueles com quem posso sempre contar.

A minha esposa Deyse Xavier de Assis, o grande amor da minha vida. Tu és o meu sol que brilha, aquece a minha vida, veio para dar cor e alegria. Sem sua paciência, coragem e amor, certamente não seria possível concluir este trabalho.

Ao meu orientador, prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino, pela sua amizade e confiança. A realização deste sonho tem a ver com sua generosidade e seu apoio constante. Em um mundo tão canibal, cruel e egoísta, como este em que vivemos, é surpreendente ver a figura humana, gentil e solidária, emergindo triunfante em suas relações interpessoais. Sua lealdade é inspiração e sua coragem, um exemplo. Jamais esquecerei seu apoio, sua amizade e seu caráter.

Ao meu orientador externo, prof. Dr. Jean Martins, por seu apoio como pesquisador e também como amigo. Nesses 19 meses na França, nasceu uma relação de amizade e confiança. Esse trabalho não seria possível sem o seu esforço fora do comum e sua dedicação imprescindível. Sua amizade foi essencial para minha adaptação na França e seu trabalho indispensável para a materialização dessa pesquisa. Um excelente pesquisador. As palavras não podem descrever minha gratidão.

Ao meu co-orientador externo, prof. Dr. Lorenzo Spadini, pelo precioso tempo investido neste trabalho, pelas longas horas dedicadas. Seu tempo e dedicação foram essenciais para alcançar esse resultado. Essa tese tem um pedaço importante de seu trabalho e expertise.

Ao meu co-orientador interno, prof. Dr. Artur P. Coutinho, pela importante contribuição neste trabalho, em particular na fase inicial, fundamental na definição das diretrizes da pesquisa.

A Banca, composta pelos professores Dra. Suzana Lima Montenegro (UFPE), Dr. Marcus Metri, (UFRPE), Dr. Laurent, Lassabatère, (CR1 - ENTPE) e Dr. Claude Hammecker, (CR1 - IRD). Para mim, foi um privilégio ter pesquisadores tão renomados, contribuindo para o crescimento desta obra.

A Erwann Vince, bioquímico e engenheiro assistente técnico, que trabalha na UGA, que muito me ajudou na rotina do laboratório do IGE.

A Sarah Bureau, engenheira da Equipe de Geoquímica do Instituto de Ciências da Terra, agradeço sua habilidade e seu carinho em ensinar com paciência o que precisava saber para o andamento das análises químicas.

A Maison des Jeunes et de la culture (MJC) e a Julie B Gualino, Coordenadora pedagógica de oficinas sociolinguísticas da MJC, bem como todos os professores que compõem essa importante instituição filantrópica, por ter me ajudado a aprender o idioma francês. Esse apoio foi fundamental para minha adaptação a cultura francesa.

Ao Coup de Pouce Etudiants-Grenoble C(PEG), por ter aberto as portas e me dado a oportunidade de aprender a cultura e o idioma francês e Anne, coordenadora desta importante instituição, que apoia tantos estudantes estrangeiros.

A Simone Claraz, minha professora de francês no Coup de Pouce Etudiants-Grenoble, com quem dividi um longo tempo na França, com quem compartilhei conversas muito agradáveis e divertidas. Simone Claraz é alguém muito gentil e sempre disposta a ajudar.

A Marie, pela sua amizade e generosidade. Sua companhia é sempre agradável e foi sempre divertido tê-la por perto. Nos momentos que precisamos, ela sempre esteve presente e se transformou em alguém muito especial para nossa família. obrigado por tudo.

A Anne e Isabela, professoras do MJC, pelo investimento do tempo e pela paciência em nos ensinar a língua francesa. Foi uma alegria tê-las conhecido, seres humanos de altíssimo nível.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) por seu significativo apoio financeiro, imprescindível para o término do trabalho de tese.

Ao projeto CAPES/COFECUB N° 821/14 - (Processo: COFECUB - 99999.000544/2016-07), pelo importante apoio financeiro e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho acadêmico e contribuir para a comunidade científica.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela oportunidade de fazer parte desta importante instituição de pesquisa, ensino e extensão e por todo o apoio técnico e científico.

Ao Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE) pela oportunidade que me foi dada para desenvolver toda a pesquisa e o apoio que foram concedidos para o desenvolvimento dos experimentos, análises, equipamentos e recursos financeiros para o desenvolvimento do trabalho na França.

A todos os colegas do grupo de Física de solos da UFPE, pela cumplicidade de sempre ajudar uns aos outros.

Ao todos os colegas e funcionários do IGE, pela amizade e gentileza e pela ajuda constante em todos os momentos que precisei.

## RESUMO

Inundações nos meses mais chuvosos do ano causam vários problemas, principalmente nas grandes cidades brasileiras. Os Sistemas Compensatórios de Infiltração de Águas Pluviais (SCIAP), foram desenvolvidos para ajudar sistemas convencionais de macro e microdrenagem, acelerando a infiltração e minimizando o escoamento superficial. O lençol freático da cidade do Recife é raso e são amplamente exploradas por meio da abertura de poços para uso doméstico. Para avaliar a reatividade e a mobilidade iônica, estudou-se o comportamento dos metais, zinco, cromo e cádmio, considerados representativos por serem frequentemente detectados nas águas pluviais. Os metais foram estudados em duas camadas de um SCIAP: Solo Superficial (0-20cm, SS) e Solo Profundo (60-80cm, SP). A modelagem das isotermas foi realizada usando o código PREEQC e ajustadas pelo modelo Langmuir, com exceção do Cr, que teve comportamento linear. Para efeitos de comparação, os efeitos da mistura de metais no meio, foram estudados nos dois solos em condições idênticas. O comportamento iônico das isotermas de adsorção foram avaliadas por meio de (i) sorção dos metais Zn, Cr e Cd isoladamente (condição mono-metal MM); (ii) por meio de dois metais combinados (DM : Zn [Cd]; Zn [Cr]; Cd [Zn]; Cd [Cr]; Cr [Cd] e Cr [Zn] ; (iii) e de três metais combinados (TM: Zn [Cd Cr]; Cd [Zn Cr] e Cr [Cd Zn]). Para testes em lote, as isotermas obtidas em baixa concentração de metal adicionado (íons secundários) foram lineares, dentro de limites aceitáveis de incerteza, resultando em altos níveis de interação, com valores elevados de  $K_d$ . A sorção expressa pelo valor de  $K_d$  foi maior no solo SS, apresentando  $K_d$  de  $600 \text{ L.kg}^{-1}$ . No solo SP, a força de sorção de Zn foi menor, com valores de  $K_d$  de  $225 \text{ L.kg}^{-1}$ . O Cr apresentou os menores valores de  $K_d$  ( $<1,0$ ), o que denota sua fraca interação com fase reativa do solo. Os valores de  $K_L$  foi igual para os dois solos, apresentado  $10.000 \text{ L.kg}^{-1}$ .

A modelagem dos dados de colunas de solo, para os três metais foi realizada pelo HYDRUS 1-D. O Cr apresentou maior mobilidade no solo SS (mais rico em MO), provavelmente este comportamento esteja ligado a mecanismos de repulsão eletrostática. Em condições de mistura de cromo com Zn e/ou Cd, foi observado que o cromo apresentou mobilidade nos dois solos, com fatores de retardo (R) aumentados em quase uma unidade, principalmente no solo superficial. O Zn e Cd, por outro lado, apresentaram mobilidade muito baixa nos dois solos, em coerência com as constantes de sorção caracterizadas na primeira parte da tese. Por outro lado, em condições de mistura binária ou ternária, uma pequena parte da massa injetada de metais (1 a 3%) foi recuperada no solo SP. O Solo SS adsorveu 100% dos metais Zn e Cd

em todas as condições de mistura, demonstrando a elevada reatividade desta camada superficial do SCIAP, apresentando elevado potencial de adsorção para esses metais. O Cr, por sua vez, apresenta elevado risco ambiental devido sua alta mobilidade, podendo facilmente contaminar águas subterrâneas da região.

Palavras-chave: metais pesados; isothermas de adsorção; competição; colunas de solo; contaminação; mobilidade.

## ABSTRACT

Floods in the rainiest months of the year cause several problems, especially in large Brazilian cities. Rainwater Infiltration Compensatory Systems (SCIAP) were developed to help conventional macro and microdrain systems, accelerating infiltration and minimizing runoff. The water table in the city of Recife is shallow and is widely exploited through the digging of wells for domestic use. To assess reactivity and ion mobility, the behavior of these three metals, zinc, chromium and cadmium, which are considered representative because they are frequently detected in rainwater, was studied. The metals were studied in two layers of a SCIAP: Surface Soil (0-20cm, SS) and Deep Soil (60-80cm, DP). The modeling of the isotherms was performed using the PREEQC code and adjusted by the Langmuir model, with the exception of Cr, which had a linear behavior. For comparison purposes, the effects of the mixture of metals in the medium, were studied in the two soils under identical conditions. The ionic behavior of the adsorption isotherms were evaluated by means of (i) sorption of the metals Zn, Cr and Cd alone (mono-metal condition MM), (ii) by means of two metals combined (DM: Zn [Cd ]; Zn [Cr]; Cd [Zn]; Cd [Cr]; Cr [Cd] and Cr [Zn] and (iii) three metals combined (TM: Zn [Cd Cr]; Cd [Zn Cr] and Cr [Cd Zn]). For batch tests, the isotherms obtained in low concentration of added metal (secondary ion) were linear within acceptable limits of uncertainty, resulting in high levels of interaction, with high  $K_d$  values. The sorption expressed by the  $K_d$  value was higher in the SS soil, with a  $K_d$  of 600 L.kg<sup>-1</sup>. In the SP soil, the Zn sorption force was lower, with  $K_d$  values of 225 L.kg<sup>-1</sup>. Cr showed the lowest  $K_d$  values (<1.0), which denotes its weak interaction with the soil's reactive phase. The KL values were the same for both soils, with 10,000L.kg<sup>-1</sup>.

The modeling of soil column data for the three metals was performed by HYDRUS 1-D. Cr showed greater mobility in the SS soil (even richer in MO), probably this behavior is linked to electrostatic repulsion mechanisms. Under conditions of mixing chromium with Zn and/or Cd, it was observed that chromium showed mobility in both soils, with delay factors (R) increased by almost one unit, mainly in the surface soil. Zn and Cd, on the other hand, showed very low mobility in both soils, in line with the sorption constants characterized in the first part of the thesis. These two metals were not detected in the effluents on the soil surface. On the other hand, under conditions of binary or ternary mixing, a small part of the injected metal mass (1 to 3%) was recovered in the SP soil. Soil SS adsorbed 100% of the metals Zn and Cd in all mixing conditions, demonstrating the high reactivity of this surface layer of SCIAP, presenting high adsorption potential for these metals. The Cr, in turn, presents a high

environmental risk due to its high mobility, which can easily contaminate groundwater in the region.

Keyword: heavy metals; adsorption isotherms; competition; soil columns; contamination; mobility.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Precipitação média na cidade de Recife - PE .....	26
Figura 2 - Modelo de um Sistema Compensatório de Infiltração de Águas Pluviais e dinâmica dos metais.....	28
Figura 3 - Representação esquemática do transporte de poluentes em colunas de solo na escala de poros, destacando a circulação de íons metálicos em macro e microporosidades .....	44
Figura 4 - Construção do Sistema Compensatório de Infiltração de Águas Pluviais (SCIAP) em Recife .....	46
Figura 5 - Local do estudo: Estacionamento do Centro Tecnológico de Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco, na cidade do Recife (Brasil).....	48
Figura 6 - Difrátômetro de Raios-X (DRX) .....	52
Figura 7 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio no solo SS (A) e SP (B) .....	54
Figura 8 - Curvas de calibração para análise de metal em ICP-OES (Solução Padrão IV) em altas concentrações (A, B, C) e em baixas concentrações (A1, B1, C1) .....	57
Figure 9 - Diagrama do dispositivo experimental para o estudo da transferência reativa dos 3 metais modelos, isoladamente ou em mistura, em colunas de solo saturado com água .....	60
Figura 10 - Ligação esquemática de cátions metálicos adsorvidos (esferas azuis) coordenando o oxigênio em uma pilha compacta (esferas vermelhas) de uma treliça de cristal. As linhas pretas simbolizam a coordenação da superfície, isto é, o oxigênio compartilhado entre o cátion adsorvido e a superfície mineral .....	65
Figura 11 - Estrutura esquemática de um fragmento de ácido húmico. Elipses são os locais que complexam um metal.....	66
Figura 12 - Coordenação da superfície formada por íons Cd (II) adsorvendo nos dois lados da goethita.....	67
Figura 13 - Representação de isotermas de valores únicos de $K_d$ em escalas lineares.....	74
Figura 14 - Representação de isotermas de valores únicos de $K_d$ em escalas lineares.....	75
Figura 15 - Curvas isotérmicas de acordo com Freundlich em unidades arbitrárias e diferentes, mas com os mesmos valores exponenciais n .....	76

Figura 16 - Isotermas de Langmuir cobrindo as chamadas partes lineares (faixa de concentração longe do platô) e não linear (domínio do platô e sua abordagem) na apresentação logarítmica (A) e linear (B) .....	78
Figura 17 - Isotermas de sorção em escala logarítmica de uma substância adsorvida em três sítios de afinidade variável.....	80
Figura 18 - Isotermas de Langmuir com forças de reação idênticas, mas com uma concentração total de sítios dez vezes menor para a curva vermelha .....	82
Figure 19 - Isotermas de duas substâncias adsorventes nos mesmos sítios e na mesma força de reação adicionada às concentrações totais de diferentes substâncias.....	84
Figura 20 - Representação da sorção em um meio dinâmico no nível molecular .....	86
Figura 21 - Esquema de detalhamento da transferência de soluto em PhreeqC.....	88
Figura 22 - Cinética de adsorção do Zn, Cr e Cd nos solos SS e SP. As linhas correspondem aos ajustes obtidos com um modelo de segunda ordem (Eq. 25).....	89
Figura 23 - Difractogramas de raios X das frações argila e silte do solo SS. Ilita (It) Kaolinita (Kn); Quartzo (Qz); Goethita (Gt); Ilita (It); Feldspatos (Fd); Plagioclásio (Pg); Anatósio (An); Halita (Ht).....	92
Figura 24 - Difractogramas de raios X das frações argila e silte do solo SP. Kaolinita (Kn); Quartzo (Qz); Goethita (Gt); Ilita (It); Feldspatos (Fd); Plagioclásio (Pg); Anatósio (An); Halita (Ht); Hematita (Hm).....	93
Figura 25 - Isotermas em co-variação (IsCov) individuais de Zn, Cd e Cr em solos SS (A) e SP (B). Os dados correspondem a média de triplicatas e as barras de erro correspondem ao desvio padrão calculado com essas triplicatas .....	96
Figura 26 - Isotermas de adsorção de Zn, Cr e Cd em solos SS e SP, sob condições de sorção individual, sorção competitiva binária e ternária ([Me1 + Me2] ou [Me1 + Me2 + Me3]). Ajustes com os modelos lineares ou Langmuir.....	100
Figura 27 - Isotermas de Langmuir do Zn nos solos SS e SP .....	109
Figura 28 - Isotermas de Langmuir do Zn nos solos SS e SP .....	110
Figura 29 - Curvas de eluição do traçador hidrodinâmico KBr medido e ajustado pelo modelo CDE em solos SS e SP .....	116
Figura 30 - Curvas de eluição de Zn e Cd em mistura, nos solos SS (A) e SP (B) saturadas com água, injetadas durante volumes de 2 e 4 VP, nas concentrações de 0,6 e 0,6 mM – concentração em mg.L <sup>-1</sup> : Zn = 41,54 mg.L et Cd = 62,38 mg.L .....	120
Figura 31 - Curvas de eluição do rastreador KBr ajustadas pelo modelo CDE em solos SS e SP.....	125

Figura 32 - Curvas de eluição do Cd (A e B), Zn (C e D) e Cr (E e F) sob condições de ensaios de eluição individual, em mistura binária e ternária em colunas de solo SS (esquerda) e SP (à direita) do SCIAP .....	127
Figura 33 - Curvas de eluição do Cr, injetado isoladamente em colunas de solo SS e SP do SCIAP .....	129
Figura 34 - Curvas de eluição do Cr, isolado ou na presença do Zn (A e B), de Cd (C e D) ou em mistura com Zn e Cd (E e F) nas colunas de solo SS e SP do SCIAP.....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores Máximos Permitidos (VPM) de Zn, Cd e Cr para cada um de seus usos considerados como preponderantes.....	30
Tabela 2 - Valores de Referência dos metais Zn, Cd e Cr.....	32
Tabela 3 - Atributos químicos dos solos SS e SP.....	49
Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir dos cálculos da superfície Específica dos solos SS e SP pelos métodos BET e BJH.....	54
Tabela 5 - Cronologia das injeções de metal em colunas dos solos SS e SP (segunda série)	61
Tabela 6 - Parâmetros da cinética de adsorção de Zn, Cr e Cd, ajustado pelo modelo de 2ª ordem.....	90
Tabela 7 - Distribuição e coeficientes das isotermas de Langmuir dos metais pesados, sequência e afinidade.....	101
Tabela 8 - Coeficientes de distribuição metálica das isotermas lineares e classificação de sequência de afinidade.....	105
Tabela 9 - Coeficiente de distribuição das isotermas de Langmuir, sequência de afinidade e classificação de adsorção.....	106
Tabela 10 - Condições experimentais para ensaios de rastreamento de solo com KBr.....	116
Tabela 11 - Parâmetros hidrodispersivos do KBr, determinados pelo ajuste CDE.....	117
Tabela 12 - Condições experimentais e massa de metais injetados no solo.....	118
Tabela 13 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do CDE - dois sítios de sorção dos testes de deslocamento miscível da solução de Zn e Cd, com 2 e 4 VP.....	121
Tabela 14 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste CDE-2 sítios: Dados dos testes de deslocamento miscível de Zn e Cd no solo SS e SP com 2 e 4 VP.....	122
Tabela 15 - Condições experimentais e injeções de Zn, Cd e Cr.....	123
Tabela 16 - Condições experimentais com traçador KBr nos solos.....	124
Tabela 17 - Parâmetros hidrodispersivos dos dois solos obtidos pelo ajuste CDE do KBr..	125
Tabela 18 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE - 2 sítios, com 3 metais, nos solos SS e SP.....	132
Tabela 19 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE - 2 sítios, dos 3 metais, nos solos SS e SP.....	133

Tabela 20 - Parâmetros hidrodispersivos de metais do solo SS, ajustados pelos modelos CDE - 2 sítios.....	134
Tabela 21 - Parâmetros hidrodispersivos dos metais, no solo SP, ajustados pelos modelos CDE - 2 sítios.....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE	Área Superficial Específica
$C_e$	Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida [ $ML^{-3}$ ]
$C_o$	Concentração inicial da solução [ $ML^{-3}$ ]
CBMS	Carbono da Biomassa Microbiana do Solo
CDFA	California Department of Food Agriculture
S	Concentração do adsorvato na fase sólida ( $MM^{-1}$ )
$K_d, K_{oc}$	Coefficiente de partição no solo ou coeficiente de sorção ( $L^3M^{-1}$ )
$K_F$	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich [ $L^3M^{-1}$ ]
$K_L$	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir [ $L^3M^{-1}$ ]
SCIAP	Sistemas Compensatórios de Infiltração de Águas Pluviais
CTG	Centro de Tecnologia e Geociências
IsIn	Isotermas de íons individuais
IsFix	Isotermas com íons secundários em concentração fixa adicionada
IsCov	Isotermas de íons em co-variação
q	Densidade de fluxo [ $LT^{-1}$ ]
VMP	valor máximo permitido
R	Fator de Retardo (Adimensional)
$\alpha$	Coefficiente de transferência de massa [ $T^{-1}$ ]
$\gamma$	Constante Psicrométrica [ $ML^{-1}T^{-2} \theta^{-1}$ ]
$\lambda$	Dispersividade longitudinal [L]
$\mu$	Constante de degradação [ $T^{-1}$ ]
$\theta$	Umidade volumétrica [ $L^3.L^{-3}$ ]
$\omega$	Número de Damköhler [Adimensional]
f	Fração de dois sítios (Adimensional)
Rep	Repetição
Moy	Média

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1	QUESTÕES CIENTÍFICAS.....	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
2.1	PROBLEMÁTICA DAS ÁGUAS PLUVIAIS NA CIDADE DO RECIFE .....	26
<b>2.1.1</b>	<b>Técnicas compensatórias de infiltração de águas pluviais .....</b>	<b>27</b>
2.2	SOLOS URBANOS.....	28
2.3	CARGAS DE POLUENTES NAS ÁGUAS PLUVIAIS DOS CENTROS URBANOS .....	29
2.4	IMPACTO DO ZINCO, CROMO E CÁDMIO NO MEIO AMBIENTE .....	31
<b>2.4.1</b>	<b>Processo individual e competitivo de sorção de metais pesados .....</b>	<b>32</b>
2.5	FATORES QUE INFLUENCIAM A TRANSFERÊNCIA E DESTINO DOS METAIS PESADOS NO SOLO .....	34
<b>2.5.1</b>	<b>pH do solo .....</b>	<b>35</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Matéria Orgânica.....</b>	<b>36</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Argilominerais.....</b>	<b>37</b>
2.6	MECANISMOS DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	39
<b>2.6.1</b>	<b>Sorção.....</b>	<b>39</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Adsorção .....</b>	<b>39</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Dessorção .....</b>	<b>40</b>
<b>2.6.4</b>	<b>Precipitação .....</b>	<b>40</b>
2.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	41
<b>2.7.1</b>	<b>Isoterma Linear.....</b>	<b>41</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Isoterma de Langmuir .....</b>	<b>42</b>
2.8	TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO.....	42
<b>2.8.1</b>	<b>Modelo de convecção-dispersão (CDE).....</b>	<b>43</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Avaliação da contaminação através de colunas de solo .....</b>	<b>43</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Processo de transporte químico .....</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	46
3.2	COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	49
3.3	ANÁLISES FÍSICAS .....	49

3.3.1	<b>Granulometria</b> .....	49
3.3.2	<b>Densidade do solo (<math>\rho_s</math>)</b> .....	50
3.3.3	<b>Densidade da partícula (<math>\rho_p</math>)</b> .....	50
3.3.4	<b>Porosidade total(<math>\epsilon</math>)</b> .....	50
3.4	<b>ANÁLISES QUÍMICAS</b> .....	50
3.4.1	<b>pH em água e em KCl</b> .....	51
3.4.2	<b>Carbono Orgânico</b> .....	51
3.4.3	<b>Complexo Sortivo</b> .....	51
3.4.4	<b>Ferro e Alumínio extraídos por DCB e Oxalato ácido de amônio</b> .....	52
3.5	<b>ANÁLISES MINERALÓGICAS</b> .....	52
3.6	<b>ANÁLISE DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO SOLO</b> .....	53
3.6.1	<b>Método BET e BJH comparado</b> .....	53
3.6.2	<b>Preparação de amostras, análises e interpretações do solo</b> .....	54
3.7	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METAIS</b> .....	55
3.7.1	<b>Cinética da sorção de metais no solo</b> .....	58
3.8	<b>TRANSFERÊNCIA REATIVA DE METAIS PARA COLUNAS DE SOLO SATURADO NA ÁGUA</b> .....	59
3.9	<b>TRATAMENTO E MODELAGEM DE DADOS</b> .....	61
3.9.1	<b>Generalidades</b> .....	61
3.9.2	<b>Método de sorção de metais nos solos e seus constituintes</b> .....	62
3.9.3	<b>Efeitos da competição entre metais por locais de sorção</b> .....	62
3.9.4	<b>Fases reativas e não reativas dos solos</b> .....	63
3.9.5	<b>Variabilidade das estruturas dos sítios complexantes das fases reativas do solo e da afinidade com os metais</b> .....	67
3.9.6	<b>Densidade dos sítios da fase reativa do solo</b> .....	69
3.9.7	<b>Aproximação da densidade de sítios reativos do solo usando sua superfície específica</b> .....	70
3.9.8	<b>Densidade e força de reação dos locais reativos do solo</b> .....	71
3.9.9	<b>Conceitualização dos efeitos de sorção</b> .....	72
3.9.9.1	Coeficiente de partição sólido / solução ou $K_d$ .....	73
3.9.9.2	O modelo de Freundlich.....	75
3.9.9.3	O modelo de Langmuir .....	76

3.9.9.4	Relação entre KOC e KL .....	79
<b>3.9.10</b>	<b>Definição de locais fortes e fracos no conceito de Langmuir .....</b>	<b>79</b>
3.9.10.1	Cinética de sorção .....	81
3.9.10.2	Relação entre concentração total de sítios de troca e Kd .....	82
3.9.10.3	Efeito da concorrência entre metais .....	83
3.9.10.4	Modelo de Langmuir com múltiplos locais e múltiplos metais .....	84
<b>3.9.11</b>	<b>Modelagem da transferência reativa .....</b>	<b>85</b>
3.9.11.1	Testes em lote versus testes em coluna .....	85
<b>3.9.12</b>	<b>Locais de sorção do modelo CDE-2 .....</b>	<b>87</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>89</b>
4.1	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	89
<b>4.1.1</b>	<b>Composição mineral e orgânica dos solos e reatividade associada .....</b>	<b>90</b>
4.2	ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	94
<b>4.2.1</b>	<b>Isotermas individuais de sorção de Zn, Cr e Cd em solos SS e SP .....</b>	<b>94</b>
4.2.1.1	Modelagem .....	97
<b>4.2.2</b>	<b>Sorção competitiva de metais em concentrações variáveis (IsCov).....</b>	<b>98</b>
4.2.2.1	Caso do zinco .....	101
4.2.2.2	Caso do cádmio .....	102
4.2.2.3	Caso do Cromo .....	103
4.2.2.4	Modelagem .....	103
<b>4.2.3</b>	<b>Isotermas de sorção competitivas de metais em concentrações fixas de mistura (IsFix) .....</b>	<b>105</b>
4.2.3.1	Caso do zinco .....	107
4.2.3.2	Caso do cádmio .....	108
4.2.3.3	Caso de íons concorrentes .....	111
<b>4.2.4</b>	<b>Baixa densidade de sítios fortes: Explicação .....</b>	<b>112</b>
<b>4.2.5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>113</b>
4.3	TRANSPORTE REATIVO DE METAIS EM UM SCIAP, EM CONDIÇÕES DE COMPETIÇÃO BINÁRIA DE ZINCO E CÁDMIO.....	115
<b>4.3.1</b>	<b>Estudo preliminar da transferência de metais nos solos .....</b>	<b>115</b>
4.3.1.1	Traçado hidrodinâmico de solos com KBr .....	116
4.3.1.2	Transporte reativo de metais mistos em colunas de solo urbano: efeito do tempo de injeção de metais .....	118

4.4	TRANSPORTE REATIVO DE METAIS EM COLUNAS DE SOLO DE UM SCIAP, EM CONDIÇÃO INDIVIDUAL, BINÁRIA E TERNÁRIA DE ZN, CR E CD .....	123
<b>4.4.1</b>	<b>Traçado hidrodinâmico de solos com KBr.....</b>	<b>124</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Transferência reativa em colunas de Zn, Cr e Cd, em mistura nos solos SS e SP .....</b>	<b>126</b>
4.4.2.1	Caso do zinco.....	126
4.4.2.2	Caso do Cadmio.....	128
4.4.2.3	Caso do Cromo .....	128
<b>4.4.3</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>136</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>138</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>
	<b>ANEXO A - DETALHES DAS CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS NAS ISOTERMAS DE ZN, CR E CD .....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO B - IMPLEMENTAÇÃO DE COLUNAS DE SOLO.....</b>	<b>165</b>
	<b>ANEXO C - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO VARIÁVEL NO SOLO SUPERFICIAL (SS).....</b>	<b>166</b>
	<b>ANEXO D - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO VARIÁVEL NO SOLO PROFUNDIDADE (SP).....</b>	<b>167</b>
	<b>ANEXO E - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM CONCENTRAÇÕES FIXAS DE SOLO SUPERFICIAL (SS).....</b>	<b>168</b>
	<b>ANEXO F - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM CONCENTRAÇÕES FIXAS EM SOLO PROFUNDO (SP) .....</b>	<b>169</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A urbanização gera um desequilíbrio no ciclo hidrológico, a nível local, envolvendo cidades, ou mesmo regional, envolvendo áreas de maior proporção. A diminuição das reservas de água subterrânea em conexão com o bombeamento excessivo dessas águas e/ou nas águas superficiais pode levar à redução do lençol freático, ou mesmo ao esgotamento dos cursos de águas superficiais. Efeitos colaterais como subsidência causaram sérios problemas geotécnicos em muitas cidades da América do Sul (por exemplo, Cidade do México). Por outro lado, a redução na superfície do solo filtrante facilita a inundação do ambiente urbano durante intensos eventos chuvosos. Portanto, a pressão hidrológica segue nos dois sentidos do excesso e da falta de água, dependendo das situações contrastantes encontradas nas cidades ao redor do mundo. Esses problemas são bem conhecidos e documentados hoje (Umezawa et al., 2009; Sekovski et al., 2012; G. Bertrand et al., 2016). A atividade urbana também gera descargas aquosas poluídas que afetam a qualidade da água (Archundia et al., 2017). Um caso específico diz respeito à água da chuva urbana em contato com a rede viária. As estradas urbanas transportam vários poluentes orgânicos e inorgânicos pelo escoamento do tráfego de um lado (ou seja, veículos adequados) e também de fontes externas (efluentes urbanos e industriais). As fontes primárias são os resíduos de combustível depositados nas estradas e os produtos resultantes da abrasão dos pneus. A natureza dos poluentes é principalmente mista metálica e orgânica. Por exemplo, a abrasão dos pneus deposita quantidades significativas de zinco que foi derretido nos pneus como estabilizadores para polímeros orgânicos. Em relação aos efluentes industriais, citaremos o exemplo bem conhecido de cidades brasileiras onde a água da chuva se mistura com a água residual de condutos mal fechados ao longo das estradas (FILHO et al., 2016). Naturalmente, quando em contato com as vias urbanas, essas águas pluviais acabam poluídas por contaminantes orgânicos e metálicos. A carga total de poluentes é suficiente para comprometer seriamente a qualidade das águas superficiais, então a das águas subterrâneas após a infiltração (COUTINHO, 2011).

Os Sistemas Compensatórios de Infiltração de Águas Pluviais (SCIAP) surgiram com o objetivo de reequilibrar os processos de transferência de água nas áreas urbanas. Segundo Chocat (1997), o objetivo das estruturas de infiltração é reduzir ou amortecer os picos de fluxo de água em conexão com eventos chuvosos específicos, mediante a rápida transferência da água da chuva para o subsolo. No entanto, ao melhorar a infiltração, essas técnicas podem promover uma percolação mais rápida de contaminantes da superfície para o subsolo, levando a vulnerabilidade e / ou contaminação das águas subterrâneas (HASELBACH, 2014). Para a

cidade do Recife, os SCIAPs têm um alto potencial de aplicação para a redução de vazões que escorrem em superfícies difíceis de penetrar. É um sistema compatível em qualquer escala. Em particular, os SCIAPs são compatíveis com o sistema de drenagem urbana existente, embora sejam capazes de reduzir a frequência das inundações.

Os metais pesados são contaminantes comuns nas águas pluviais urbanas, causando problemas ambientais por sua toxicidade e bioacumulação e agravados pelos processos de adsorção e acumulação de metais nos sedimentos dos corpos d'água, aumentando sua persistência, causando problemas de saúde pública (PROSAB, 2009).

Outro problema é causado pelo escoamento superficial, ou seja, pela matriz móvel. Para a maioria deles, os metais pesados são sorventes fortes. Consequentemente, sua transferência durante o período chuvoso é por via de partículas. De fato, as concentrações dissolvidas e totais transferidas podem atingir altos níveis durante eventos intensos de chuva que limpam a poeira da estrada, que foi depositada por um longo tempo. Observam-se altas descargas de poluição durante a estação chuvosa (ELLIS, 1986; PRODANOFF, 2005).

A compreensão dos processos de sorção e transferência desses contaminantes nas áreas urbanas deve ser consideravelmente aprimorada, a fim de minimizar seu impacto na saúde e na qualidade dos recursos hídricos em particular. A peculiaridade do ambiente urbano diz respeito à co-presença de metais específicos nas águas pluviais urbanas. As principais fontes de Cádmio (Cd) e Zinco (Zn) liberadas no meio ambiente são: mineração, combustão de combustíveis fósseis, pesticidas, impurezas em fertilizantes comerciais, águas residuais e lodo, instalações de reprocessamento de baterias de automóveis, operações e encanamento (SPARKS, 2003; HAMIDPOUR et al., 2017). Inúmeras atividades antropogênicas também podem levar à liberação de Cr no meio ambiente, como a aplicação de fertilizantes orgânicos, o despejo de resíduos sólidos, o curtimento de couro, a fundição e atividades de mineração (ASHRAF et al., 2017; SHAHID et al., 2017; X. LIN et al., 2019). Esses metais (Cromo, Zinco e Cádmio) são encontrados em áreas urbanas em elevadas concentrações em comparação com metais pesados encontrados em geral no ambiente natural.

Os metais pesados são os principais indicadores de poluição ambiental e cerca de sessenta receberam muita atenção principalmente devido à sua toxicidade e às suas propriedades geoquímicas complexas (LUO et al., 2012; LIU et al., 2019). Cabral et al., (2014), avaliaram a qualidade da água da chuva urbana em um distrito da cidade de Recife e encontraram a presença de vários metais pesados, alguns acima do limite estabelecido pela legislação brasileira. Durante as inundações, mecanismos de adsorção-dessorção ocorrem simultaneamente, competindo pelos locais de sorção do solo. Ao estudar a qualidade do

escoamento superficial de sete superfícies urbanas no campus universitário de Barcelona, S. Angrill et al., (2017) observaram que o tráfego motorizado afetou principalmente a presença de Zinco. Shumim Wang et al., (2013) estudaram a distribuição e as cargas de poluentes presentes em escoamento da água da chuva em Chongqing, China. Ele observou a presença de vários metais pesados, incluindo Cádmio e Zinco. Ele descobriu que as concentrações de poluentes variam muito no escoamento das chuvas, e as concentrações do mesmo poluente também variam muito com os diferentes eventos de chuva. Estudos envolvendo mecanismos de adsorção monometálica são bastante extensos na literatura, porém, em condições naturais, esses poluentes são inseridos em um contexto muito diferente, presentes no meio em condições de competição com vários metais na superfície e no solo. Em um estudo de H. Ming et al., (2016), a avaliação da adsorção e mobilidade de Zn e Cd indicou uma interação semelhante para os dois metais, mesmo que o Cd pareça mais móvel em sistema bimetálico, portanto, representa uma ameaça maior no sistema ecológico.

O objetivo desta tese é melhorar nossa compreensão do papel dos SCIAPs na mobilização de poluentes metálicos associados ao escoamento de águas pluviais em áreas tropicais, usando um estacionamento como local de estudo, localizado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Buscamos, em particular, identificar, quantificar e modelar os mecanismos de retenção de metais em mistura em duas camadas de solo do SCIAP (0-20 cm e 60-80 cm), comparando o comportamento de Zinco, Cádmio e Cromo, em condições de sorção individual, binária e ternária. Existem poucos estudos sobre adsorção e mobilidade de metais pesados em solos tropicais no Brasil, e nem sempre permitem explicar de forma integrada a dinâmica desses contaminantes no ambiente urbano, principalmente em solos. Nesse contexto, utilizando uma abordagem combinada em lotes fechados e sistemas dinâmicos em colunas de solo, caracterizamos e modelamos os mecanismos de interação existentes entre os 3 metais isoladamente ou em mistura nos dois solos do modelo. Dessa forma, foi possível prever o risco de transferência para as águas subterrâneas, a partir de uma abordagem geológica e geográfica da cidade do Recife.

Compreender e modelar os principais processos envolvidos na transferência reativa de poluentes metálicos nos SCIAPs é uma condição essencial para o desenvolvimento de uma ferramenta preditiva para o gerenciamento do escoamento de águas pluviais.

A Tese foi desenvolvida no âmbito do projeto de cooperação internacional CAPES/COFECUB N° 821/14, processo: COFECUB - 99999.000544/2016-07, intitulado “Avaliação do Potencial de Infiltração e Armazenamento de Águas Pluviais na Cidade do Recife –(PE) Nordeste do Brasil: Adaptação de Técnicas Alternativas” (Evaluation du

potentiel d'infiltration et de Stockage d'eau Pluviale de la Ville de Recife (PE) Nord-Est du Brésil :Adaptation de techniques alternatives).

## 1.1 QUESTÕES CIENTÍFICAS

O estudo da reatividade e transporte de poluentes metálicos e orgânicos em áreas urbanas foi realizado em solos coletados na Universidade Federal de Pernambuco, no estacionamento do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG). Nesse estacionamento, um sistema compensatório de infiltração foi construído com materiais permeáveis em várias camadas de solo com propriedades contrastantes. Este trabalho de pesquisa consistiu em caracterizar a reatividade entre metais e camadas superficiais (solo de superfície) e profundidade (camada de 60-80 cm de profundidade) do solo, utilizando os modelos de metal isoladamente e em mistura. Ao longo de seu perfil vertical o lençol freático (que é de cerca de 1,5 m). Esses estudos foram complementados por uma abordagem experimental em colunas de solo, possibilitando caracterizar a mobilidade desses poluentes isoladamente ou em mistura sob condições hidrodinâmicas, a fim de estudar, em particular, os efeitos cinéticos nos processos de sorção competitiva desses metais, o efeito sobre a mobilidade nos dois horizontes do solo. Os resultados validarão uma abordagem de modelagem hidrogeoquímica acoplada (com base nos códigos PhreeqC e Hydrus 1D) para avaliar os riscos de contaminação das águas subterrâneas por poluentes metálicos em áreas urbanas e sob condições de mitigação de inundações.

Propomos estudar com mais precisão o comportamento de três modelos de metais: Zinco, cádmio e cromo, que são três contaminantes comuns em áreas urbanas: primeiro em sistemas descontínuos (cinética homogênea) e depois em colunas de solo. Os principais objetivos do trabalho foram:

- a) A descrição dos mecanismos envolvidos nas interações dos poluentes (Zn, Cd, Cr) com os solos urbanos utilizados nas técnicas de compensação: identificação, quantificação de taxas, cinética e modelagem. A natureza reversível e/ou irreversível dos ativos fixos foi particularmente estudada, principalmente em relação à possibilidade de liberação de poluentes conduzidos pelos fenômenos de concorrência nos locais de sorção. Esses poluentes-modelo foram escolhidos em primeiro lugar por suas propriedades químicas, o que lhes confere uma reatividade e toxicidade variáveis e em segundo lugar por sua concentração abundante nos ambientes urbanos de nossas

regiões, mas também nos trópicos. Comparar os modelos CDE-MIM e CDE, através de modelos matemáticos ou geoquímicos existentes (CXTFIT, Hydrus-1D, PhreeqC).

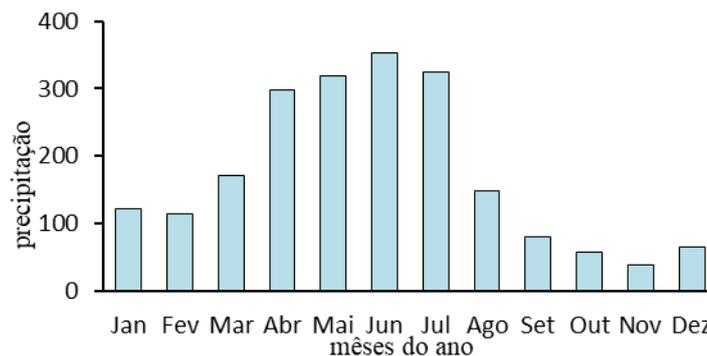
- b) Avaliação da mobilidade desses poluentes modelos, isoladamente ou em mistura, em colunas de solo retiradas do estacionamento do CTG. Comparação dos ajustes das curvas de avanço de metais isoladamente ou em mistura com os modelos CDE e CDE-MIM, (sob Hydrus-1D) cortados em um modelo geoquímico (PhreeqC).
- c) Estudo da química de equilíbrio controlada pela cinética das reações durante o transporte rápido (observável na superfície do solo ou em aquíferos com alta condutividade hidráulica, ou em solos sujeitos a fluxos preferenciais).

## 2 REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 PROBLEMÁTICA DAS ÁGUAS PLUVIAIS NA CIDADE DO RECIFE

A cidade do Recife é localizada no litoral do Nordeste do Brasil, no centro leste da região, situada na latitude 8°03'14"S e na longitude 34°52'51"W. A altitude varia de 4 a 10 metros acima do nível do mar (MOREIRA et al., 2007), algumas áreas da cidade são equivalentes aos níveis das marés. A cidade do Recife apresenta clima tropical com alta pluviosidade ao longo do período de inverno com média anual de 1804 mm. O clima é quente com chuvas de outono-inverno, sem inverno térmico em que as temperaturas médias mensais são superiores a 18 °C (KÖEPPEN, 2004).

Figura 1 - Precipitação média na cidade de Recife - PE



Fonte: APAC, 2019.

O processo desordenado de crescimento de muitas cidades brasileiras, acarretou muitos problemas estruturais, levando o desenvolvimento de bairros em locais inadequados do ponto de vista hidrológico e topográfico. Nesse contexto se insere a cidade de Recife, estabelecida em zona costeira, muitos bairros desenvolvidos sem planejamento, com alta vulnerabilidade no sistema de drenagem sujeita a oscilações das marés (SILVA JÚNIOR, 2015; Silva Junior et al., 2017). Segundo (EMLURB, 2013), constituídas em condições peculiares, a cidade do Recife tem em média 159 pontos de inundações, considerada como os mais críticos.

Os problemas de alagamentos no período das chuvas na RMR (Região Metropolitana de Recife) são comuns e são provocados por fortes precipitações pluviométricas sob um sistema de drenagem urbana deficiente causando sérios prejuízos socioeconômicos. Segundo Souza, (2011), os alagamentos na cidade também são decorrentes de: compactação e

impermeabilização do solo; pavimentação de ruas e construção de calçadas reduzindo a superfície de infiltração; construção densa de edificações e consequente redução de exposição do solo, desmatamento de encostas e assoreamento dos rios localizados no espaço urbano, obstrução das galerias pluviais e cursos d'água e insuficiência da rede de galerias pluviais.

Os problemas de contaminação no período chuvoso, sobretudo nos períodos de maio a julho, (onde ocorrem chuvas de maiores intensidades), acontecem por contato direto com águas pluviais ou através de ingestão de água contaminada. Por ter lençol freático raso, muitas comunidades usam águas de poços para limpeza e consumo, o que agrava o risco de contaminação. Segundo Costa et al., (2016), água subterrânea é de extrema importância em algumas cidades de crescimento rápido e frequentemente utilizada como uma fonte de água potável. Falta de infraestruturas urbanas podem contribuir para deterioração de águas subterrâneas e para poluição das águas pluviais urbanas.

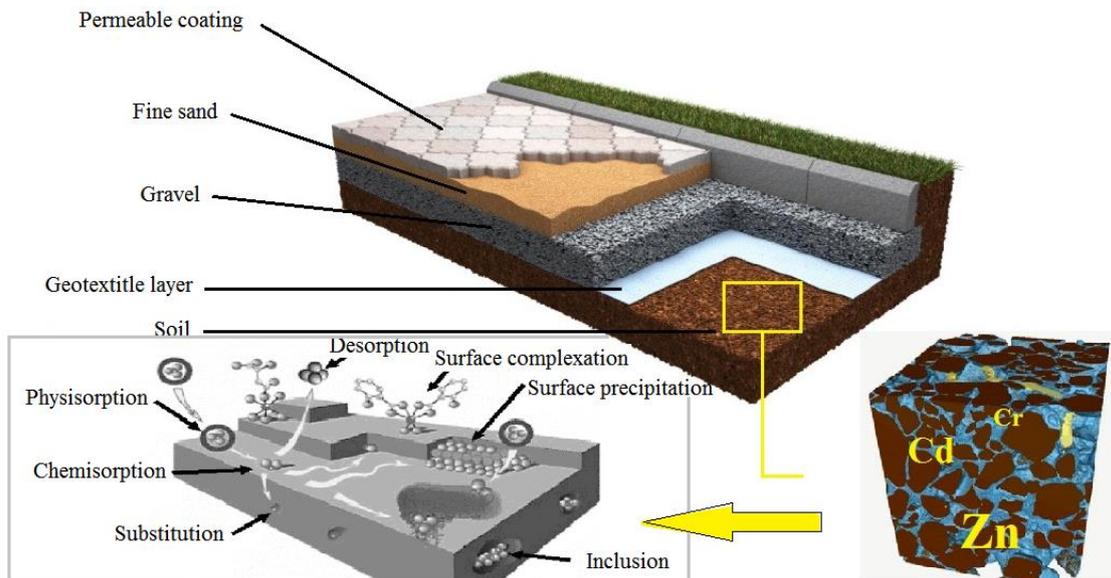
### **2.1.1 Técnicas compensatórias de infiltração de águas pluviais**

Os SCIAPs são importantes para mitigar os efeitos das inundações em grandes centros urbanos, facilitando assim o fluxo de água da chuva para o subsolo. As estruturas de retenção e/ou infiltração, como valas, poços de infiltrações, pavimentos permeáveis e microsserviços, têm recebido atenção desde 1970, principalmente nos países europeus e América do Norte, no Brasil, despertou-se interesse nos últimos anos. (LUCAS et al., 2013). Essas estruturas controlam o fluxo da água e condicionam a mobilidade dos solutos ou colóides transportados por essas águas (LUCAS et al., 2013). Os efeitos da urbanização são refletidos principalmente na impermeabilização do ambiente urbano. Essas estruturas, portanto, visam compensar esse impacto, razão pela qual são amplamente desenvolvidas no espaço urbano de maneira integrada.

Para a implantação de dispositivos de infiltração, a condutividade hidráulica do meio poroso que suporta esses sistemas devem ser superior a  $10^{-6}$  m/s. Segundo Coutinho (2011), a alta condutividade hidráulica dos solos pode facilitar a mobilidade dos poluentes transportados pelo escoamento e contaminar as águas subterrâneas devido à fraca interação entre íons metálicos e o solo. O asfalto e a própria superfície permeável contêm vários poluentes acumulados ao longo do ano, principalmente no verão, quando as chuvas são menos frequentes (PRODANOFF, 2005). A lixiviação das Águas Pluviais (AP) no pavimento permeável pode causar a contaminação das águas subterrâneas, pela presença de poluentes, incluindo metais pesados. A camada de revestimento do SCIAP, (camada superficial do solo-

SS), pode se comportar como uma barreira que dificulta a lixiviação de poluentes para as camadas de areia e cascalho do SCIAP, (Figura 2).

Figura 2. Modelo de um Sistema Compensatório de Infiltração de Águas Pluviais e dinâmica dos metais



Fonte: Adaptado de Manceau. et al. 2002; Travaux bricolage. 2019; Envision, 2019.

Estudos focados na hidrologia urbana foram dedicados ao entendimento da dinâmica dos poluentes, a fim de mitigar os riscos de contaminação da qualidade da água, em particular as águas subterrâneas, diretamente influenciadas pelas inundações nos grandes centros urbanos durante períodos de chuva.

Os SCIAPs são geralmente projetados em superfícies impermeáveis. É uma técnica linear na qual as dimensões do comprimento são maiores que as dimensões da largura e profundidade e onde não há modelo de proporcionalidade (Melo et al., 2016). Estudos topográficos, hidrológicos e do solo, bem como análises prévias sobre o uso e ocupação do meio ambiente, devem preceder o estabelecimento de um modelo semelhante.

## 2.2 SOLOS URBANOS

A ação combinada de fatores de formação do solo (clima, organismos, material de origem, relevo e tempo) condiciona transformações químicas, físicas e biológicas (Lepsch, 2010), transformando a rocha em solo, que compõe um corpo natural, trifásico, vivo e dinâmico, ocupando porções superficiais da crosta terrestre. O termo “solos urbanos” é uma

referência aos solos que se encontram no meio urbano e tem sido citado frequentemente pela comunidade científica (CRAUL, 1992; STROGANOVA e AGARKOVA, 1993; JIM, 1998; CRAUL, 1999; USDA, 2000a; GE et al., 2000; DE KIMPE e MOREL, 2000; MADRID et al., 2002; MANTA et al., 2002; LU et al., 2003; PEDRON et al., 2004).

A maior dificuldade de se trabalhar com solos urbanos é a sua distinção dos solos naturais no que se refere às características pedogenéticas, muitas vezes perdendo sua identidade com todos os fatores pedogenéticos que lhe deram origem devido à forte atuação antropogênica. Segundo Pedron et al., (2007) solos urbanos podem ser equivalentes a uma subdivisão de solos antrópicos, mas deve-se atentar para áreas como parques e campos naturais que não se caracterizam pelas modificações típicas de atividades urbanas. O ambiente urbano como os parques, ruas, entorno de construções, etc., resulta na formação de um solo artificial. Segundo Solano (2013), esse solo artificial é frequentemente resultado de um material importado, que durante construções, sofre inúmeras alterações de ordem física, através de modificações mecânicas nos solos, alterando estruturas porosas e conteúdo orgânico. Essa alteração antrópica nos solos urbanos dificulta ou impede a infiltração e diminui a interação com os contaminantes.

### 2.3 CARGAS DE POLUENTES NAS ÁGUAS PLUVIAIS DOS CENTROS URBANOS

A organização das sociedades urbanas mostra que globalmente, mais pessoas vivem em áreas urbanas do que em áreas rurais. Segundo a WHO (2014), cerca de 54% da população mundial residiam em áreas urbanas em 2014. Segundo o IBGE (2010), no Brasil a população urbana é ainda maior, cerca de 84% da população residiam em áreas urbanas, contra 16% da população em áreas rurais. A partir dos anos de 1960 o crescimento populacional brasileiro deu um salto significativo, não obstante, a infraestrutura brasileira não acompanhou a mesma evolução.

O crescimento populacional desordenado nos centros urbanos, aliado a baixa infraestrutura, ocasiona sérios impactos socioeconômicos devido à propagação de áreas impermeáveis e conseqüentemente, levando a escoamentos superficiais. Essa dinâmica provoca o aumento de resíduos e sedimentos nos cursos d'água, e principalmente causando redução na qualidade da água dos corpos receptores decorrente da poluição difusa (SILVA, 2009). Segundo Chocar et al., (1997) apud Baptista et al., (2005), estimam que 15 a 25% da carga de poluição de origem pluvial é decorrente do arraste de contaminantes atmosféricos pela chuva, o restante provém do escoamento das águas pluviais sobre as superfícies urbanas

onde os poluentes se acumulam no período seco (SILVA, 2009). A dinâmica de substâncias químicas no meio é um fator de risco e dependendo das condições do meio pode se transformar em um problema de saúde pública. As principais preocupações sobre a presença de substâncias químicas no meio são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola, devido os efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos (PIRES et al., 2006; FREITAS, et al., 2010).

Os efluentes urbanos (domésticos e industriais) também são outra fonte importante de contaminação das AP, gerando conseqüentemente riscos de contaminação também do solo e das águas subterrâneas. O risco de contaminação indireta pelo contato com a água da chuva contaminada ou pela contaminação direta por ingestão é preocupante. Williamson e Morrissey (2000) observaram um aumento de metais pesados (Pb, Zn e Cu) nos estuários urbanos devido à contaminação pelo escoamento. Filho et al., (2016), observaram altos níveis de hidrocarbonetos confirmando o efeito do escoamento urbano no sistema de drenagem da cidade e seu efeito negativo nos recursos hídricos. A má qualidade da água de escoamento, combinada com um lençol freático elevado, pode comprometer a qualidade da água de poços, frequentemente usada para consumo humano.

A água de escoamento pode transportar muitos contaminantes (sódio, nitratos, fósforo, hidrocarbonetos, metais pesados, entre outros), além de vários resíduos (goma de pneus, metais etc.) das estradas (Tongand Chen 2002). Apesar dos avanços na hidrologia, na física e na química dos solos e na drenagem urbana, a evolução do ciclo hidrológico natural devido às mudanças climáticas, muito acentuada nos centros urbanos, é importante o entendimento dessas mudanças no comportamento dos poluentes nessas áreas vulneráveis, ainda muito limitado. A lei brasileira determina os Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais para diferentes usos (Tabela 1). A carga de contaminantes nas águas pluviais urbanas pode comprometer a VMP das águas superficiais e subterrâneas, causando sérios problemas de saúde quando consumidos ou através do contato com a pele.

Tabela 1 - Valores Máximos Permitidos (VPM) de Zn, Cd e Cr para cada um de seus usos considerados como preponderantes

POLUENTE	CONSUMO HUMANO	DSDT DE ANIMAIS	IRRIGAÇÃO	RECREAÇÃO	NQ
			mg.L <sup>-1</sup>		
Zinco	5	24	2	5	In
Cadmio	0,005	0,05	0,01	0,05	In
Cromo	0,05	1	0,1	0,05	In

Fonte: CONAMA, 2008.

DSDT: Dessedentação; Irriga: Irrigação.

C. Saraswat et al., (2016), afirmam que inundações podem ocorrer facilmente em áreas urbanas, com a necessidade de melhorar os sistemas de gestão da água para melhorar a qualidade e para isso é necessário reduzir os desastres climáticos, coletando, infiltrando e armazenando a água da chuva. Cabral et al., (2014), a avaliação da poluição difusa da água da chuva em um distrito da cidade de Recife, identificou a presença de vários metais pesados, alguns em concentrações superiores ao máximo autorizado pela legislação brasileira. S. Angrill et al., (2017), avaliaram a qualidade do escoamento superficial de sete áreas urbanas em um campus universitário de Barcelona e constataram a presença de metais pesados e poluentes orgânicos. A qualidade dos recursos hídricos nas áreas urbanas estão cada vez mais comprometidos em muitas cidades brasileiras, sujeitando a sociedade ao uso das águas subterrâneas ou à rotação prolongada pelas empresas de água. A. Ivanovsky et al., (2018), avaliaram a qualidade da água de um lago, receptor de águas pluviais, localizado na cidade de Villeneuve d'Ascq, no norte da França, foi observado a presença de vários contaminantes (hidrocarbonetos, carbamazepina, bifênol policlorado e metais pesados). Isso indica um grau de contaminação importante das AP, impondo riscos de poluição as águas pluviais quando lixiviado. O Cd está presente nas lonas de freio ( $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), borracha de pneu ( $2,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e descongelamento de sal ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Legret e Pagotto, 1999).

#### 2.4 IMPACTO DO ZINCO, CROMO E CÁDMIO NO MEIO AMBIENTE

Os metais pesados compõem um grupo de contaminantes perigosos, portanto, é alvo de preocupação para os riscos de contaminação, principalmente devido sua ampla distribuição, toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (NRIAGU, 1996, DUDKA e ADRIANO, 1997, KABATA-PENDIAS e MUKHERJEE, 2007, ZHANG et al., 2012 e DOUAY et al., 2013; PEIZHONG LI, 2015).

O efeito cumulativo do Cd no corpo humano e no ambiente pode persistir por longos períodos e muitos estudos apontam que a contaminação por Cd pode afetar a saúde, especialmente efeitos relacionados aos ossos e aos rins (Kido et al., 1992; Haswell-Elkins et al., 2008; Ning et al., 2006; Chen et al., 2008; Satarugand Moore, 2004; Schutte et al., 2008; W.-L. Zhang et al.2014). Devido à longa vida biológica e suas propriedades cumulativas, exposição prolongada deste metal pode causar sérios danos a saúde. A toxicidade direta ou indireta de metais, como o Cd, pode afetar macromoléculas celulares, principalmente lipídios

e proteínas (Dai et al., 2010; Jomova et Valko, 2011; Matovic et al., 2013; M. Cabral et al., 2015). A tabela abaixo mostra as principais propriedades físico-químicas do Cd, Zn e Cr:

Tabela 2. Valores de Referência dos metais Zn, Cd e Cr

Metais Pesados	CAS N°	Solo (mg Kg <sup>-1</sup> peso seco)					AS (µg L <sup>-1</sup> ) VI
		VRQ	VP	Valor de Intervenção (VI)			
				Agrícola	Residencial	Industrial	
Zinco	7440-66-6	-	300	450	1000	2000	1050
Cadmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5
Crômo Total <sup>(1)</sup>	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Crômo hexavalente	18540-29-9	-	-	0,4	3,2	10	-

Fonte: CONAMA, 2009.

VRQ: Valor de Referência de qualidade; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de intervenção; AS: Agua Subterrânea.

O Zn está inserido no grupo de elementos essenciais à vida de plantas superiores e animais. A deficiência do Zn pode acarretar falta de apetite, deficiência severa no crescimento, lesões na pele, imunodepressão e alteração significativa no paladar (ALLOWAY, 1995), no entanto, altas concentrações podem ser tóxicas ao homem e animais. Embora as consequências da deficiência do Zn sejam conhecidas há vários anos, só recentemente é que a atenção tem sido dirigida para a potencial consequência da ingestão excessiva do Zn. A contaminação por este metal pode ocasionar náuseas vômitos, dor epigástrica, letargia e fadiga (INC, 2016).

O Cromo pode ser encontrado na natureza em dois estados de oxidação. O Cromo trivalente (Cr III), em baixíssimas concentrações, ajuda a manter a taxa de glicose em animais e seres humanos, enquanto o Cromo hexavalente (Cr VI), desempenha apenas efeitos tóxicos e propriedades carcinogênicas. O íon metálico Cr (VI) é capaz de causar danos na pele, além de produzir radicais livres no organismo, tem alta mobilidade no ambiente devido sua solubilidade em água e baixa sorção em solventes orgânicos (Were et al., 2014). O Cr trivalente e hexavalente podem passar de um estado para o outro, constituindo um desafio para o estabelecimento de políticas regulatórias.

#### 2.4.1 Processo individual e competitivo de sorção de metais pesados

A presença de poluentes no ambiente ocorre simultaneamente, na água da chuva urbana ou no solo. A contaminação simultânea de vários produtos químicos no solo pode

influenciar sua mobilidade e até sua biodisponibilidade individual (McBRIDE, 1994; TEMMINGHOFF et al., 1995; FONTES et al., 2000).

A presença de várias substâncias no ambiente inevitavelmente induz mecanismos de competição entre poluentes pela retenção em locais específicos de sorção do solo, os quais, podem ser afetados por vários fatores. Kabata-Pendias e Pendias (2001), indicaram que, além da competição, outros fatores podem influenciar a adsorção de poluentes no ambiente, como concentração de metais, pH, força iônica, Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e constituintes orgânicos e inorgânicos. Segundo Harter e Naibu (2001) ou Martins e Mermoud (1998), a presença de vários cátions na solução do solo pode aumentar a mobilidade de poluentes orgânicos ou metálicos. O aumento da mobilidade de metais, quando misturado, está ligado à competição de íons metálicos pelos mesmos tipos de locais de sorção (modulados por suas respectivas afinidades por esses locais), o que pode diminuir a taxa de adsorção. O aumento da concentração de um contaminante no meio, eleva sua disponibilidade, podendo dessa forma diminuir a reatividade, resultando numa menor adsorção no solo (HARTER, 1992). A alta mobilidade de metais pesados ou qualquer outro poluente também pode estar ligada a uma fraca interação entre o metal e a fase sólida do solo, causando sérios riscos ao meio ambiente. O estudo do efeito individual e competitivo dos metais pesados é importante para a compreensão dos mecanismos de sorção a partir dos níveis de interação iônica. Numerosos estudos mostraram que a taxa de adsorção de qualquer espécie iônica diminui individualmente quando os níveis de produtos químicos concorrentes aumentam no ambiente (SELIM et al., 2012). O tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas determina a força de adsorção que pode ocorrer através de interações covalentes ou iônicas (íons mais fortemente retidos) e as ligações eletrostáticas, que ocorrem através de títulos mais fracos (Van der Walls).

A previsão da distribuição e mobilidade de metais pesados depende de vários fatores, como o conhecimento da sorção e transporte das espécies químicas envolvidas. Muitos pesquisadores estudaram a sorção individual e competitiva de metais através de isotermas de adsorção (ELLIOTT et al., 1986; JAIN e RAM, 1996; GOMES et al., 2001; SERRANO et al., 2005; ARIAS et al., 2006; COVELO et al., 2007; S. CHOTPANTARAT et al., 2012). A modelagem do transporte de solutos foi utilizada para ajustar os dados experimentais e, a partir da estimativa dos parâmetros do modelo, é possível deduzir a mobilidade dos poluentes e os riscos potenciais de contaminação. Muitos softwares como CXTFIT (Toride et al., 1999), HYDRUS-1D (Šimunek et al., 2008), MACRO (LARSBO e JARVIS, 2003; LARSBO E

JARVIS, 2005), PHREQC (PARKHURST & APELLO, 1999), foram usados como modelo para ajustar as curvas de eluição de traçadores e contaminantes.

Muitos pesquisadores também estudaram a mobilidade de metais pesados em vários sistemas de competição usando colunas de solo (RODRÍGUEZ-MAROTO et al., 2003; LAFUENTE et al., 2008; FONSECA et al., 2011). Usando colunas de solo, Lafuente et al., (2008) estudaram o comportamento de Cr, Cu, Pb, Ni, Zn e Cd em sistemas multimetálicos e observaram que a sorção de Cr, Cu e Pb foi maior que Ni, Zn e Cd em condições competitivas. Fonseca et al., (2011) concluíram que a avaliação da adsorção de Cr, Cu, Cd, Pb e Zn, através de estudos de colunas de solo, revelou uma maior adsorção de Cr e Cu com aumento do pH. Zaki et al., (2016) avaliaram a adsorção de metais nas argilas de um aterro sanitário em Al Hammam (Alexandria Governorate, Egito) e observaram que o comportamento de triagem de Zn, Cd e Pb foi controlado principalmente pela troca de ações. Jalali e Latifi, (2016), estudaram a adsorção competitiva de Cd, Ni e Zn em colunas de solo. As amostras de Azandarian, localizado em Hamedan (oeste do Irã), também identificou que a lixiviação desses metais foi controlada principalmente por reações de troca iônica e complexação da superfície. Tan et al., (2015) estudaram a interação de Cr (III) e Cr (VI) no biochar e descobriram que os grupos funcionais na superfície do biochar tiveram pouca influência na adsorção, sem alteração significativa, observada nos grupos funcionais da superfície reativa, antes e após o equilíbrio de adsorção. O comportamento das duas formas de Cr mostra uma baixa contribuição do material.

## 2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A TRANSFERÊNCIA E DESTINO DOS METAIS PESADOS NO SOLO

O conhecimento sobre as características da espécie química, condições do meio e mobilidade do contaminante é fundamental para prever seu impacto e seu comportamento no sistema solo-planta. Disto isto, a intensidade do dano ao meio está diretamente relacionado com a solubilidade do contaminante e com a presença qualitativa e quantitativa da fração ativa do solo. Alguns atributos do solo se destacam na interação com os poluentes como: pH do solo, matéria orgânica, argilominerais e óxidos de  $Fe^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .

Muitos autores encontraram correlação positiva entre os teores de argila, ferro e os teores totais de metais (PÉREZ et al., 1997; ROVERS et al., 1983; SANTOS FILHO & ROCHA, 1982; SOUZA et al., 1996; VALADARES e CATANI, 1975; VALADARES,

1975; FADIGAS, et al. 2006), relação entre metais e a fração mais fina do silte (KLAMT e VAN REEUWIJK, 2000; LIMA, 1984; FADIGAS, et al. 2006), matéria orgânica (ARIAS et al., 2015) e pH do solo (GAO et al. 2003).

### 2.5.1 pH do solo

A acidez do solo é dividida em acidez ativa e potencial, que refere a acidez trocável e acidez não trocável. A acidez ativa refere-se a parte do hidrogênio que está dissociada na solução do solo na forma de  $H^+$  expressa em valores de pH (MEURER, 2010). A acidez trocável refere-se aos íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  que estão adsorvidos nas superfícies dos colóides por forças eletrostáticas, enquanto a acidez não trocável é representada pelo hidrogênio de ligação covalente, associada aos colóides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio (LOPES, 1991). A acidez do solo é uma condição natural para regiões de clima quente e úmido, onde a ação das chuvas desloca as bases trocáveis dos colóides do solo, e são lixiviadas para as camadas mais profundas (Ca, Mg, K e Na) e substituídas por Al, Mn e  $H^+$  nos sítios de troca do solo. O pH do solo é um dos fatores mais importantes no comportamento dos contaminantes, sobretudo os metais pesados. A troca iônica entre a solução do solo e sua fase sólida é constante, resultando em processos reversíveis a partir dos fenômenos de adsorção-dessorção.

O pH do solo afeta a hidrólise de metais, a formação do par iônico, a solubilidade da matéria orgânica, bordas da argila e controla diretamente a solubilidade de hidróxidos de metais (Wesselink e Mulder, 1995; McBride et al., 1997; Sauvé et al., 1997; Tipping et al., 2003). A mobilidade de Pb e Zn é menor com pH mais elevado podendo ocorrer reações simultâneas de complexação de metais, por exemplo, na forma de hidróxidos que facilita sua mobilidade (COSTA, 2015). O processo de dessorção de metais pesados depende do teor livre do metal e sua concentração na solução do solo e do tempo de contato entre o solo-metal (GAO et al. 2003; FREITAS et al. 2010). Petroni et al. (2000), observaram que a capacidade de adsorção de Zn e Cd foi quase nula em pH acima de 6,5, enquanto faixas de pH entre 3,7 e 6,5 a capacidade de adsorção foi de quase 99%. Isso porque o aumento da acidez do solo aumenta a retenção catiônica de metais pesados para a superfície da fração ativa, através de adsorção, complexação de esfera interna, e/ou precipitação (McBride, 1994; Hudson, 2006). McBride (1989), afirma que as mudanças de pH de ácido para valores próximos a neutralidade favorece a dessorção de metais, uma vez que os íons  $H^+$  podem deslocar parte dos metais adsorvidos em forma não trocável.

### 2.5.2 Matéria Orgânica

A Matéria Orgânica do Solo (MOS) é um constituinte de extrema importância por ser capaz de exercer influências químicas, físicas e biológicas no solo (FIGUEIREDO, 2009; ROSSI et al, 2012; BALDOTTO et al., 2015; SILVA, 2016). A maior parte da matéria orgânica é constituída pela fração umidificada e as substâncias húmicas que compõe essa fase orgânica são fracionadas de acordo com sua solubilidade a diferentes valores de pH em: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HUM) (FERNANDES et al., 2015). Embora a ligação entre a matéria orgânica e metais possa ser vista como um processo de troca iônica entre os íons  $H^+$  e os íons metálicos nos grupos funcionais ácidos, o alto grau de seletividade. Esse comportamento sugere que alguns desses íons metálicos são coordenados diretamente pelos grupos funcionais, através de formação de complexos de esfera interna (MCBRIDE, 1989).

Os argilominerais do solo e a matéria orgânica são os principais componentes coloidais do solo. A fração coloidal é bastante heterogênea, pois, é constituída de diferentes espécies de minerais e materiais orgânicos. A importância da matéria orgânica do solo é evidenciada devido a ASE que é muito maior na MO quando comparado aos argilominerais. A grande ASE e os sítios de cargas das argilas e da MO dos solos adsorvem vários tipos de moléculas orgânicas e incluem substâncias biologicamente ativas como o DNA (material do código genético), enzimas, antibióticos, toxinas, hormônios e até mesmo vírus (BRADY e WEIL, 2009). As biomoléculas têm influência nas reações ácido-base, na complexação de metais e na agregação das partículas do solo (MEURER, 2010). A adsorção de contaminantes pelas frações minerais e orgânicas do solo pode impedir a sua movimentação através do perfil do solo ou pode retardar esse movimento até que os contaminantes sejam decompostos pelos microrganismos do meio (BRADY e WEIL, 2009). Arias et al., (2015), observaram maior adsorção de Cobre e Zinco em solos com maior teor de matéria orgânica. Peizhong Li et al., (2015), observaram que as maiores concentrações de Pb, Zn e Cd foram encontrados na camada superior a 40 cm do solo, portanto, a mobilidade dos metais foi classificada na seguinte ordem:  $Cd \geq Zn > Pb$ . A maior concentração de metais nas camadas superficiais está fortemente ligada a presença da MO que decresce com a profundidade. Cátions monovalentes ( $Na^+$ ,  $K^+$ , etc) são adsorvidos pela simples formação de sais por reações de troca de cátions envolvendo grupos (carboxílicos, fenólicos) enquanto cátions polivalentes ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  etc) podem formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas (SANTOS, 2006).

### 2.5.3 Argilominerais

Os solos brasileiros apresentam uma grande variedade de minerais, sobretudo devido às variações climáticas, que com outros fatores de formação dos solos, condicionam a mineralogia, implicando em diversas reações importantes no pedoambiente. Conhecer a mineralogia da fração argila é imprescindível para avaliar a atividade físico-química do solo em função principalmente da quantidade e da qualidade dos argilominerais predominantes no solo e sua influência na adsorção de substâncias químicas no solo (GONÇALVES et al. 2013).

A interface sólido-solução conduz os tipos e intensidade de reações, as quais podem envolver adsorção de contaminantes, como, por exemplo, os metais pesados e hidrocarbonetos. A fase sólida mineral pode ser subdividida em várias dimensões pelas diferenças que pode ser apresentada em relação à mineralogia e, conduzindo o comportamento físico-químico do meio, além de constituir uma ferramenta imprescindível ao conhecimento e avaliação da gênese do solo (REZENDE, 2005).

Os minerais do solo são divididos em primários (quartzo, feldspatos, piroxênio, anfíbolito, olivina, etc.) e secundários que predomina na fração argila do solo, como caulinita, vermiculita, esmectitas, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos (SCHUMANN, 1985). A fração argila é composta majoritariamente por minerais secundários dos grupos dos filossilicatos e óxidos de ferro e/ou alumínio. O tipo de mineral que predomina no pedoambiente condiciona diretamente os atributos químicos do mesmo, como, por exemplo, a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e a área superficial específica (ASE). Solos com maior CTC favorecem a adsorção de metais (SODRÉ et al., 1999). Estudos realizados por Gonçalves et al., (2013), identificou que maiores valores de CTC demonstraram alta correlação positiva entre os sítios de retenção dos cátions e de moléculas orgânicas com os sítios de sorção de cobre. Minerais do tipo 1:1 como caulinita, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, têm baixa CTC, variando de 0–4  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Os minerais do tipo 2:1 (não expansivos) como as micas têm CTC alta, variando de 10 a 40  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , enquanto minerais do tipo 2:1 (expansivos), como a montmorilonita, vermiculita e esmectitas, a CTC é ainda mais elevada, variando de 100 a 150  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (MEURER, 2010). Essas características dos minerais expansivos são decorrentes de suas áreas internas, que reflete suas ASE (MEURER, 2010). Os minerais secundários, sobretudo os argilominerais 2:1 têm um papel decisivo na retenção de resíduos tóxicos e adicionados ao solo, desempenhando função de filtração dos agentes contaminantes. Apesar de a matéria orgânica não estar inserida na fase mineral do solo, tem uma importância ainda maior na adsorção de contaminantes devido a elevada CTC que pode chegar a 300  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$

(PIRES et al., 2004). A afinidade do Pb através de adsorção específica com o grupo funcional OH- (hidroxila), presente na superfície da caulinita, óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Al, foi relatada por Sheppard e Sheppard (1991), Amaral Sobrinho et al., (1997, 1998), Mazur (1997) e Araújo et al., (2000).

O sistema solo envolve atividade química constante e inúmeras reações que ocorrem simultaneamente nas suas fases sólida, líquida e gasosa. Assim como a MOS, os argilominerais também são inseridos no grupo da fração coloidal do solo e, portanto, exercem papel fundamental nos fenômenos químicos do solo. A fração argila, especialmente aquelas menores que 2 micrômetros de diâmetro, têm destaque pela grande variedade físico-química, em função, sobretudo, de sua superfície específica, quantidade e qualidade dos argilominerais e os óxidos, Todos com grande influência no comportamento sortivo do solo (RESENDE et al., 2005).

A predominância de mineralogia oxídica na fração argila, óxidos e hidróxidos de Fe e Al, influenciam diretamente na adsorção de metais, devido a acentuada afinidade destes pela superfície reativa dos óxidos (SILVEIRA, et al., 1999; FREITAS, et al., 2010). Segundo Mohammad (2016), os minerais de argila são carregados por cargas negativas, com alta capacidade de adsorção de cátions metálicos a partir da solução. Os sítios de adsorção de metais são específicos a baixas concentrações e com maior energia de ligação quando se refere aos óxidos quando comparado com os íons adsorvidos aos sítios de troca de argilominerais (CLARK e MCBRIDE, 1984; MOREIRA, 2004). É importante observar a qualidade dos argilominerais envolvidos no processo de interação. Segundo Bohn et al., (1979) a adsorção de cátions é influenciada pelo tipo de colóide predominante no solo, colóide que representa maior densidade de carga por unidade de área superficial, têm, geralmente preferência por cátions de maior valência.

O tipo de argilominerais tem influência direta nas variações da CTC. Segundo (BRADY e WEIL, 2009), solos formados sob condições de pouco intemperismo (esmectitas, vermiculitas) possuem CTC mais elevada quando comparadas com aquelas desenvolvidas sob intemperismo intenso. Além da ASE dos argilominerais, minerais 2:1, apresentam elevado potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com as águas, conferindo alta CTC e elevada capacidade de adsorver íons e substâncias químicas nas entrecamadas (MEURER, 2010). Silva et al., (2006), observaram que argilominerais de montmorilonita apresentou maior potencial adsorção de Pb, quando comparado com a caulinita, pelo fato de existir em sua estrutura uma camada de silicatos a mais que a estrutura das caulinitas.

## 2.6 MECANISMOS DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS

### 2.6.1 Sorção

A sorção envolve mecanismos de troca iônica em reações de adsorção, dessorção e precipitação, que varia em função do tipo e das propriedades do solo e do soluto. O conhecimento desses processos químicos é importante porque afetam a disponibilidade de substâncias químicas na solução do solo e sua movimentação no pedoambiente, importante do ponto de vista ambiental. A disponibilidade de moléculas e íons no solo pode ser controlada, principalmente, por reações que ocorrem na interface sólido-solução, isto é, acumulação de uma substância em uma interface (MEURER, 2010).

As partículas coloidais têm a característica de reter moléculas em sua superfície e quanto maior esta superfície específica, mais eficiente se constitui o sólido na adsorção do íon. É o que ocorre com a argila, por possuir tamanho coloidal, sua área superficial é bem maior quando comparado com as demais frações do solo (areia e silte). A complexidade das reações químicas envolvendo a sorção de elementos químicos no solo, está ligada a diversas propriedades do solo, como pH, textura, potencial redox, composição das argilas, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions (CTC), entre outras.

### 2.6.2 Adsorção

O termo adsorção indica a concentração/acumulação de um soluto a uma superfície de um sólido através de forças de atração física ou química (OLIVEIRA e REGITANO, 2009). A fase sólida do solo é representada pelas partículas de areia, silte, argila e matéria orgânica. Dessa forma, 1g de argila corresponde a aproximadamente 1.000 vezes a área de exposição de 1g de areia grossa (SENGIK, 2003). Os principais mecanismos envolvidos na adsorção de metais são: troca iônica, adsorção não específica, ou de esfera externa, adsorção específica ou de esfera interna e a complexação com o material orgânico do solo também chamado de quelação (CAMARGO et al. 2001; FREITAS et al. 2010).

A adsorção é um agente controlador de toda atividade dos elementos químicos na solução do solo, bem como nos corpos de água naturais (MCBRIDE et al. 1997). O fenômeno de adsorção funciona como mecanismo controlador das reações e comportamento iônico no

solo, como a redução da lixiviação de substâncias tóxicas a água dos lençóis freáticos ou corpos de águas superficiais.

### **2.6.3 Dessorção**

A dessorção de metais em grandes e pequenas concentrações são relatadas na literatura por Backes et al., (1995), McLaren et al., (1998), Strawn&Sparks (2000) e Weerasooriya et al. (2002). O processo de dessorção se refere à liberação de uma substância ou material de uma interface entre a superfície sólida e uma solução (FREITAS et al., 2010), ou seja, é o mecanismo que envolve a liberação de uma substância química de sua superfície para a solução do solo. O conhecimento dos fatores que levam a dessorção é tão importante como os processos de adsorção (BOLT et al., 1986; MARTINS, 2005).

Os metais têm sua mobilidade condicionada por fatores físico-químicos do solo. A isoterma de dessorção é representada pela quantidade de uma substância química ainda remanescente no solo (ou outro substrato) após o processo de dessorção, e a concentração liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto após o equilíbrio a uma determinada temperatura (VIEIRA et al., 1999). A dessorção, bem como outros processos que envolvem mineralização, adsorção, dissolução, precipitação, fertilização e a própria absorção, são determinantes no que se refere à distribuição dos componentes orgânicos ou inorgânicos no solo no espaço e no tempo, afetando o balanço de certos elementos que entram e saem do solo. Nos estudos de troca iônica, a forma do íon é idêntica na adsorção e na dessorção, sendo que na dessorção o processo pode ser afetado pelo fenômeno de histerese (EVANGELOU, 1998; FREITAS et al., 2010).

Estudos sobre mobilidade de metais tem demonstrado que metais pesados como o Zn, Mn e Ni apresentam maior mobilidade que o Pb, Cr e Cu indicando maior potencialidade do Zn contaminar lençóis freáticos (NASCIMENTO et al., 2010). No entanto, vale atentar para a toxicidade do Pb, que mesmo apresentando menor mobilidade, pequenas concentrações é suficiente para contaminar água e solo e dessa forma causar riscos a saúde humana e animal.

### **2.6.4 Precipitação**

A precipitação se refere à formação de um sólido durante uma reação química, formando compostos pouco solúveis e depende da quantidade do mineral em equilíbrio na solução do solo. As condições de pH acima de seis favorece a dissociação de  $H^+$  de grupos

OH<sup>-</sup> da matéria orgânica do solo e dos óxidos ali presente como Fe e Al, aumentando a adsorção e precipitação respectivamente (OLIVEIRA et al., 2002; CAMPOS, 2010).

## 2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma maneira de estudar a retenção de contaminantes orgânicos ou metais pesados no solo geralmente começa com o uso de isotermas de sorção (BÖTTCHER, 1997; Martins e Mermoud 1998, HINZ, 2001; GONÇAVES, 2013). As isotermas de sorção são definidas como curvas de distribuição de um soluto entre as fases sólida e líquida, em equilíbrio, para diferentes concentrações do soluto analisado. Eles são classificados em isotermas lineares ou não lineares, como é o caso das isotermas propostas por Freundlich ou Langmuir (CASTELLAN, 2008). Muitos pesquisadores estudaram isotermas de sorção para entender o comportamento competitivo de metais em solos naturais (ECHEVERRÍA et al., 1998; MOREIRA, 2004; PIERANGELI, 2007; LOPES, 2009). Echeverría et al., (1998), por exemplo, usaram isotermas de sorção para entender o comportamento competitivo de vários metais em três solos e concluíram que o cobre (Cu) e o chumbo (Pb) são adsorvidos em grandes quantidades com uma força de ligação maior que os de cádmio (Cd), níquel (Ni) e zinco (Zn).

A adsorção iônica no solo pode ser rastreada a partir dos modelos de isotermas de adsorção, mostrando a relação entre a quantidade de íons adsorvidos na fase sólida e a concentração na solução a uma determinada temperatura fixa (MEURER, 2010). Colóides inorgânicos, como minerais argilosos, óxidos, hidróxidos, óxidos metálicos e colóides orgânicos, são as interfaces do solo, mais envolvidas nos processos de sorção de metais (SOARES, 2004). Os modelos de sorção mais utilizados são, sem dúvida, os desenvolvidos por Langmuir e Freundlich, embora estes sejam mais recentes.

### 2.7.1 Isoterma Linear

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. O modelo linear se baseia na sorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009), e é representado pela equação abaixo:

$$S = K_d C_{eq} \quad (1)$$

$K_d$  é o coeficiente de partição expresso pelo coeficiente angular da reta ( $L \text{ mg}^{-1}$ );  $C_{eq}$  é a concentração final da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $S$  é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 2.7.2 Isoterma de Langmuir

Apesar de o modelo de Langmuir ter sido usado inicialmente para a adsorção envolvendo gás em superfícies metálicas, é aplicado em muitos outros processos de adsorção levando em consideração a monocamada em superfície de um adsorvente contendo números finitos de sítios (SANTOS, 2010). O modelo de Langmuir se baseia no fato de adsorção ocorrer em sítios uniformes, em superfície homogênea, contendo número finitos de sítios de adsorção, com limitação adsortiva em uma monocamada (MELO et al., 2011). Esse modelo é muito usado para descrever a adsorção específica de ânions em solos, a equação é expressa por:

$$S = \frac{S_M K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2)$$

$S$  é a quantidade de íon adsorvido na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  é a concentração de íons na solução de equilíbrio com a fase sólida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $K_L$  é uma constante relacionada com a energia de ligação do composto no solo ( $L \text{ mg}^{-1}$ ); e  $S_M$  é a capacidade máxima (quantidade máxima) que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Há muitos modelos de adsorção, no entanto, a equação de Langmuir ganhou destaque por fornecer parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção ( $S_M$ ), e um quantitativo que expressa a energia de ligação ( $K_L$ ) (LINHARES et al., 2008).

## 2.8 TRANSPORTE DE SOLUTOS NO SOLO

O ensaio de colunas de solo foi realizado em colunas de 5 cm de diâmetro por 19,8 cm de altura e volume de  $388,77 \text{ cm}^3$ . O ensaio foi realizado em meio saturado com três repetições para cada camada de solo.

### 2.8.1 Modelo de convecção-dispersão (CDE)

Em nível macroscópico em um volume representativo, sem a existência de fontes ou sumidouros, o balanço de massa é dado pela equação abaixo:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\partial J_s}{\partial z} \quad (3)$$

$\theta$  é a umidade volumétrica,  $C$  é a concentração do soluto,  $t$  é o tempo,  $J_s$  é o fluxo de massa convectivo-dispersivo e  $z$  é a profundidade.

Para a condição particular de um meio poroso indeformável, com deslocamento de água em regime permanente, a equação (2) torna-se:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

[1]            [2]            [3]            [4]

O termo [1] descreve a passagem do soluto presente na fase líquida para a fase sólida; nesse termo estão incluídos os processos de adsorção-dessorção e as trocas iônicas considerando-se os equilíbrios cinético e instantâneo. O termo [2] descreve a variação positiva ou negativa da concentração do soluto dentro da fase líquida ao longo do tempo. O termo [3] corresponde a transferência por dispersão que é associada a difusão molecular ou iônica devido à mistura mecânica provocada por variações de velocidade na escala microscópica. O termo [4] representa a convecção, onde o soluto é transportado à velocidade média da água. Para um traçador não-reativo o termo (1) da equação (3) é nulo e o comportamento da curva de eluição é gaussiana (COATS & SMITH, 1964; GERSHON & NIR, 1969).

### 2.8.2 Avaliação da contaminação através de colunas de solo

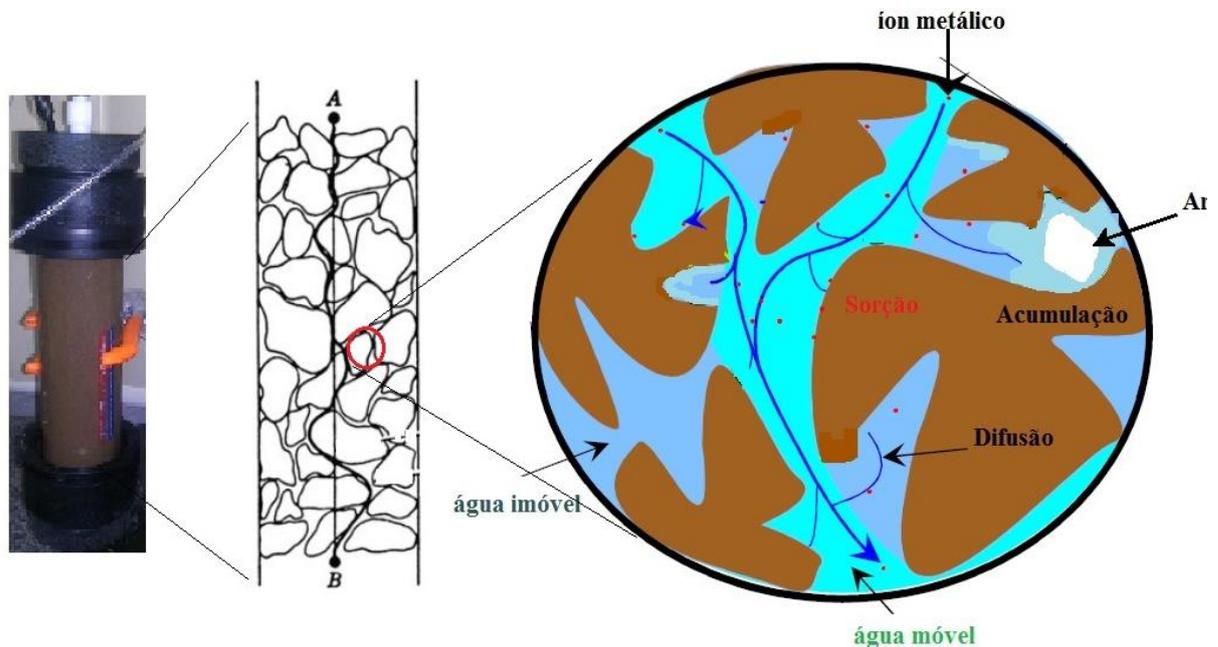
Muitos fenômenos podem influenciar o transporte de poluente ou soluto em meios porosos, em que o contaminante move-se com algum fluido (solvente) nos vazios do solo (poros), esteja ele saturado ou não (NOBRE, 1987; NASCENTES, 2006). Isto é, o soluto adere às superfícies dos sólidos, influenciado pela força de atração no meio. Pelo menos 3

processos regem o transporte de poluentes em regimes hidrogeológicos (GILLHAM 1981; NASCENTES, 2006):

- a) Físico: convecção, dispersão, difusão molecular, retenção fluida e transporte coloidal;
- b) Químico: sorção, decaimento radioativo, precipitação, coprecipitação e oxirredução;
- c) Bioquímico: biodegradação e biotransformação.

O transporte de contaminantes no solo se dá através de seu movimento em uma ou mais camadas do solo, em condições de saturação ou não (THOMÉ, 2005). O transporte de solutos está vinculado ao fluxo de água no solo, a água no perfil do solo escoar, interage com os íons e carrega-os em um transporte convectivo, podendo o deslocamento do soluto se desenvolver por meio de difusão ou dispersão. O uso de colunas de solo para o estudo do transporte de solutos na matriz do solo é fundamental para avaliação e monitoramento do seu deslocamento, esse estudo é imprescindível na otimização de fatores econômicos e prevenção de impactos ambientais (da SILVA et al., 2012). Essa pesquisa será útil para estimar o potencial de lixiviação dos poluentes para as camadas mais profundas do solo.

Figura 3. Representação esquemática do transporte de poluentes em colunas de solo na escala de poros, destacando a circulação de íons metálicos em macro e microporosidades



Fonte: Adaptado de Martins, 2008.

Certas características físicas, químicas e biológicas do solo podem aumentar o potencial de poluição das águas naturais por metais ou hidrocarbonetos. Portanto, é essencial

entender a dinâmica de cada elemento ou substância no solo e seu comportamento, ligados a lixiviação, absorção, dessorção, complexação, entre outros processos.

Avaliar o comportamento de poluentes em colunas de laboratório é uma abordagem muito útil para ajudar a evitar danos ambientais. Os processos de transporte de solutos identificados na escala das colunas do solo geralmente permitem fornecer dados laboratoriais com alta representatividade e aplicabilidade no campo, porque as colunas são preenchidas com camadas de solo o mais próximo possível da condição de terreno inicial (densidade idêntica), garantindo a lixiviação homogênea dos solutos estudados (BOEIRA, 2004).

Usando testes de deslocamento miscíveis em colunas de solo em laboratório, é possível avaliar rápida e facilmente o processo de transferência reativa, associada à adsorção-dessorção de um elemento ou molécula em solos de diferentes classes e sob diferentes condições experimentais.

### **2.8.3 Processo de transporte químico**

A interface sólido-solução, está sujeita a vários processos químicos que ocorrem em velocidade variável, dependendo dos atributos químicos da fase sólida do solo, resultando em um atraso no transporte de poluentes no meio. Os processos químicos que podem ocorrer no solo são: adsorção-dessorção, precipitação-dissolução, redução de óxidos, reações de complexação e quelação. O fenômeno da adsorção influencia diretamente a biodisponibilidade de um elemento, controlando a concentração de íons e moléculas em solução e provenientes do solo. A força de retenção é determinada pelos mecanismos envolvidos na retenção (MOUTA, 2007). Os processos de precipitação-dissolução influenciam diferentes íons e moléculas no solo e podem, portanto, transferir poluentes da fase líquida para a fase sólida. Os processos de redução, complexação e quelação de óxidos podem afetar a disponibilidade de poluentes, modificando a especiação da substância química, e conseqüentemente, aumentando ou diminuindo seus efeitos (NOBRE, 1987; MOUTA, 2007).

As reações de complexação são formadas principalmente por cátions metálicos ligados a formas orgânicas, formando um complexo. Como existem 100 a 200 espécies de complexos solúveis, as reações redox podem vir de diferentes espécies de elementos (MEURER, 2010).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

O local do estudo é o Sistema Compensatório de Infiltração de Águas Pluviais (SCIAP), localizado no estacionamento do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (Figura 5). A camada superficial consiste em um solo contido em blocos ocos de concreto. Este solo repousa sobre uma camada de areia grossa e uma camada de areia fina e uma camada de cascalho colocada em um geotêxtil (composição do SCIAP). A profundidade total dessas camadas é de 60 cm. Este conjunto repousa no solo urbano, não afetado pelo estabelecimento da estrutura, que fica a cerca de 1,50 m. A Figura 4 mostra a construção do SCIAP.

O projeto de pesquisa consiste em estudar o comportamento do Zn, Cr e Cd, em solos das camadas de revestimento e na camada de 60-80 cm deste sistema de infiltração. A superfície é composta de blocos vazados, seguidos de camadas de areia grossa, areia fina e brita. A profundidade desses componentes, desde o pavimento permeável até a última camada é de 60 cm, a partir daí o que existe é o solo urbano.

Figura 4. Construção do Sistema Compensatório de Infiltração de Águas Pluviais (SCIAP) em Recife



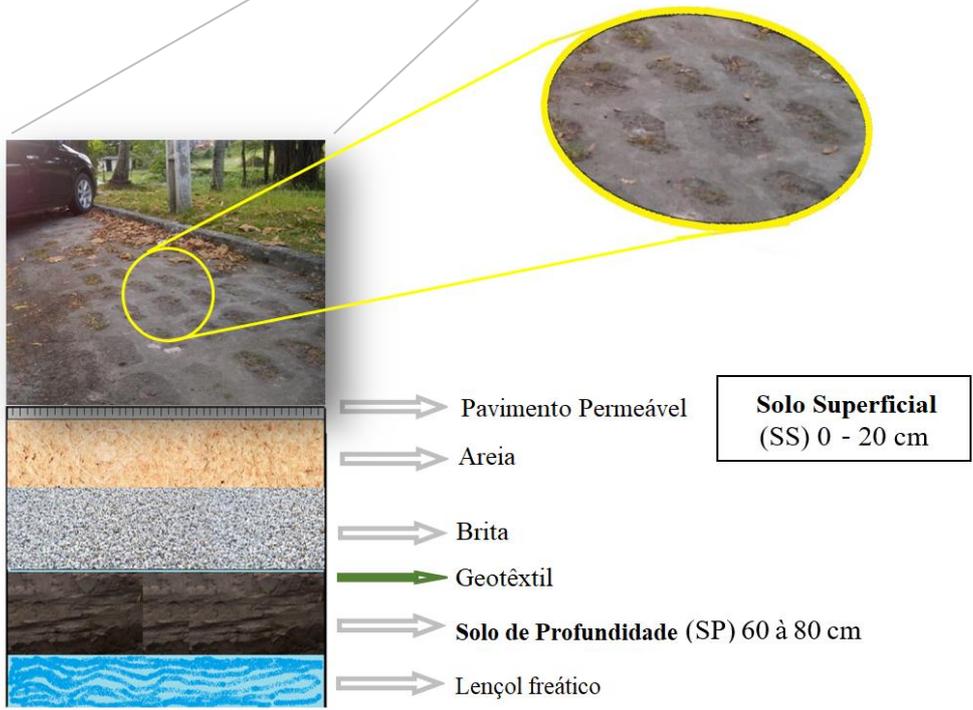
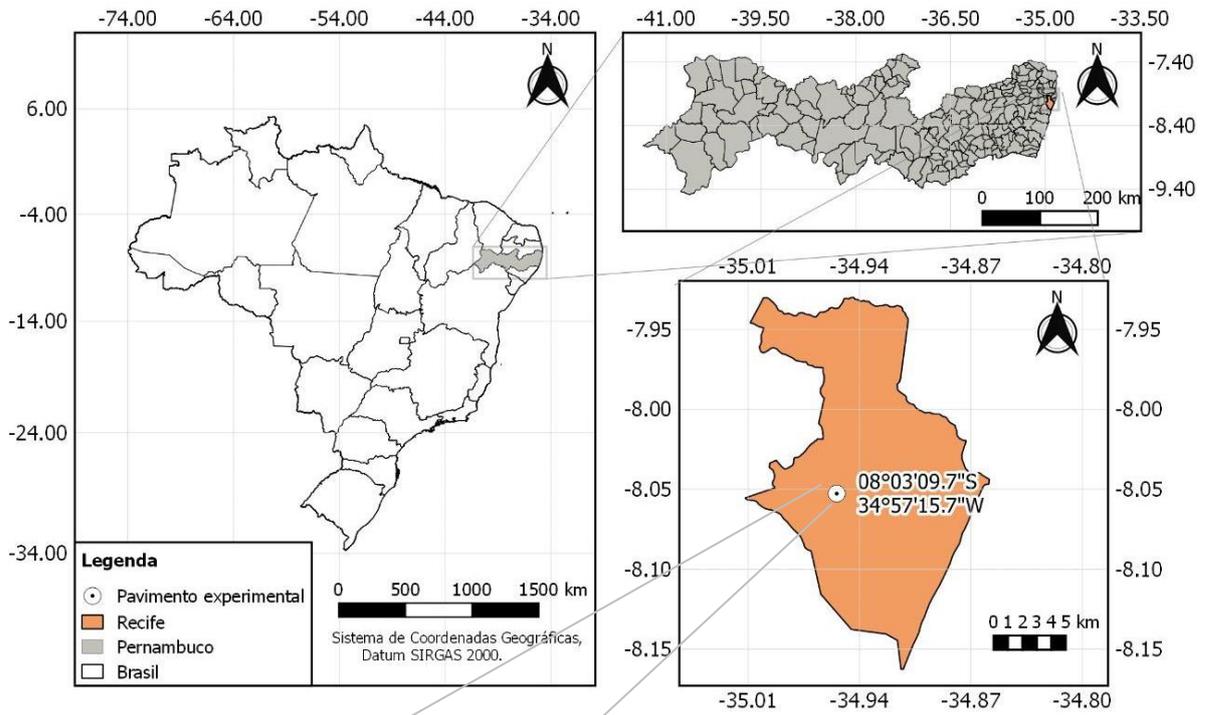
Fonte: Coutinho, 2011.

A camada superficial é um meio em evolução. Com o tempo, se desenvolveu materiais finos (lodos, argilas) e matéria orgânica nos vazios dos blocos; essas adições misturadas com areia grossa geram uma matriz de filtro que presume efetivamente reter poluentes metálicos e orgânicos. Portanto, é esse ambiente em particular que pode reter poluentes de metais urbanos e rodoviários, portanto, proteger o lençol freático desse tipo de poluição. A profundidade desta camada é de aproximadamente 20 cm. A textura dessa camada de interesse chamada 'SS' (solo superficial) é arenosa. As amostras foram coletadas no eixo helicoidal entre as aberturas dos blocos que cobrem o estacionamento. Foram colhidas 10 amostras e homogeneizadas.

Entre 60 a 80 cm de profundidade, portanto, abaixo dos estratos ornamentados feitos de materiais grosseiros, foi coletado amostras do solo urbano. Este solo, chamado “SP” (Solo de Profundidade), tem textura arenosa. Os dois solos SS e SP foram amostrados e estudados para avaliar sua capacidade de retenção de poluentes.

Cerca de 20 kg de cada solo foram colhidos no início da pesquisa (2016). O solo SP, coletado de 60 a 80 cm de profundidade, foi recuperado por amostragem do solo natural no fundo de um poço de 1,0 m<sup>2</sup> cavado para esse fim, próximo ao estacionamento. Seis amostras coletadas aleatoriamente do fundo do poço entre 60-80 cm foram homogeneizadas para garantir a representatividade da amostra final. No laboratório, os solos foram secos ao ar ambiente, peneirados a 2 mm, triturados com rolo de madeira e após homogeneização distribuídos em alíquotas de 1 kg acondicionadas em sacos plásticos fechados e armazenadas a 20 °C (Departamento de Energia Nuclear - DEN, Laboratório de Física do Solo da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE).

Figura 5 - Local do estudo: Estacionamento do Centro Tecnológico de Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco, na cidade do Recife (Brasil)



Fonte: Assis, F.X. 2020.

### 3.2 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas de um perfil nas camadas de 60-80 cm (figura 4) e na camada de revestimento, em seguida levadas para o Laboratório de Física do Solo do Departamento de Energia Nuclear – DEN da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para a realização das análises necessárias.

### 3.3 ANÁLISES FÍSICAS

As análises físicas foram realizadas no Laboratório de Física do Solo e os resultados são apresentados na tabela 3. Os atributos analisados foram: Granulometria, relação silte/argila, Densidade do solo (Ds), Densidade das partículas (Dp), Porosidade Total e Argila total. Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 1997).

Tabela 3. Atributos químicos dos solos SS e SP

Prof cm	Textura			Química do solo					Óxidos de Fe		SE	
	A	Sil	Ag	pH	$\Delta$ pH	SB	CTC <sub>ef</sub>	MOT	DCB Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxalato Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	-----%-----			<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>KCl</b>	-cmolc.kg <sup>-1</sup> -			-----g.kg <sup>-1</sup> -----		m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	
<b>0-20</b>	89	7	4	6,5	5,1	-2,4	5,0	5,03	15,38±0,39	21,2±0,32	14,7±0,03	3,46
<b>60-80</b>	80	12	8	6,6	5,5	-2,0	2,4	2,45	2,62±0,12	11,9±0,18	8,9±0,01	5,23

Fonte: Assis, F.X., 2016.

CTC: Capacidade de Troca de Cátions; MOT: Matéria Orgânica Total; DCB: Ditionito Citrato Bicarbonato; SE: Superfície Específica; prof.: Profondeur; A: Areia; Sil: Silte; Ag.: Argila.

#### 3.3.1 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas com TFSA e dispersante hexametáfosfato de sódio (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>, agitando por 16 h em agitador tipo Wagner. O fracionamento da areia foi feito com peneira 0,053 mm e as frações de silte e argila foram recolhidas em provetas de 1000 mL e o volume completado até 940 mL. A fração argila foi determinada com densímetro e a fração silte determinada por diferença entre a massa total de areia e argila (EMBRAPA, 1997).

### 3.3.2 Densidade do solo ( $\rho_s$ )

O solo foi coletado em estruturas indeformadas em anel de volume com o amostrador de Uhland e posteriormente seco em estufa a 105°C e pesado após 24h. A densidade foi calculada através da fórmula:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (5)$$

$\rho_s$  é a densidade do solo ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $M_s$  é a massa de solo seco em estufa a 105 °C (kg) e  $V_s$  é o volume do solo no cilindro ( $\text{dm}^3$ ).

### 3.3.3 Densidade da partícula ( $\rho_p$ )

A densidade da partícula foi calculada pelo método do balão volumétrico contendo solo seco em estufa a 105 °C. Amostra de 20g de solo foi posta em balão de 50 mL e o volume completado com álcool a 70%. O cálculo para a determinação da densidade da partícula foi realizado através da fórmula a seguir:

$$\rho_p = \frac{a}{50-b} \quad (6)$$

$\rho_p$  é a densidade da partícula ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $a$  é o solo seco em estufa;  $b$  igual ao volume (mL) de álcool etílico.

### 3.3.4 Porosidade total( $\varepsilon$ )

A porosidade total foi calculada usando valores de densidade da partícula e da densidade do solo, conforme a expressão:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_p}\right) 100 \quad (7)$$

$\varepsilon$  é a porosidade total (%),  $\rho_p$  a densidade da partícula e  $\rho_s$  é a densidade do solo.

## 3.4 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo e no Laboratório de Física de solos do DEN e consistiram na determinação do pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $(\text{H}^++\text{Al}^{+3})$ , Carbono Orgânico Total (COT), Capacidades de Trocas Catiônicas Efetiva e Potencial (CTC-ef, CTC-pot), saturação por bases, alumínio e sódio. Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 2009).

### **3.4.1 pH em água e em KCl**

As determinações do pH em água e KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  foram realizadas através do potencial eletrônico por meio de eletrodo imerso em suspensão no solo na proporção de 1:2,5.

### **3.4.2 Carbono Orgânico**

O Carbono Orgânico foi determinado pelo método de Walkley & Black modificado que se baseia na oxidação da matéria orgânica via úmida usando o Dicromato de Potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  e dissolvido em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do aquecimento em chapa quente. Após a oxidação, todo o excesso de dicromato foi titulado com sulfato ferroso amoniacal- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3.4.3 Complexo Sortivo**

As análises de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis extraível estão sendo realizadas através de extração com solução de Cloreto de Potássio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator. A determinação do Cálcio e do Magnésio estão sendo realizados por espectrofotometria de absorção atômica e o Alumínio extraível por titulação, na presença do indicador azul de bromotimol, com NaOH ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) como titulador.

O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados diretamente no extrato do solo obtido com a mistura de HCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  (Mehlich-1), por fotometria de chama.

### 3.4.4 Ferro e Alumínio extraídos por DCB e Oxalato ácido de amônio

Amostras de argila das camadas de revestimento e 60-80 cm foram maceradas em almofariz de ágata para posterior extrações químicas. Para a extração de Fe e Al relativo aos óxidos de ferro pedogênicos ( $Fe_d$ ), utiliza-se o método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato de sódio (DCB) a 70 °C. Foram realizadas 3 extrações sucessivas, empregando o método descrito por Mehra & Jackson (1960) e modificações realizadas por Inda Junior & Kämpf (2003).

Para extração de Fe relativo e óxidos de ferro de baixa cristalinidade ( $Fe_o$ ) a extração foi realizada com solução de oxalato ácido de amônio- $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ - 0,2 mol L<sup>-1</sup> a pH 3,0, no escuro e numa única extração (Schwertmann, 1964).

### 3.5 ANÁLISES MINERALÓGICAS

A análise mineralógica consistiu na determinação por difração de raios-X os minerais predominantes nos solos.

As análises serão realizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) em amostras de argila montadas na forma de pó não orientado (suporte de metal) e orientadas (suporte de vidro), em equipamento XRD 6100 de fabricação Shimadzu no Laboratório de Cristalografia química e Micromorfologia da Unidade Acadêmica de Garanhuns da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UAG/UFRPE).

Figura 6. Difratorômetro de Raios-X (DRX)



Fonte: Silva, F.X., 2016.

A argila deve ser previamente macerada em almofariz de ágata e os espectros de DRX serão obtidos na seguinte configuração: Velocidade de 1° min (2θ); amplitude de 5 a 50° (2θ); radiação de Cu Kα a 30 kV e 30 mA e com monocromador de grafite. As amostras montadas em suporte de vidro foram submetidas aos pré-tratamentos de eliminação de óxidos de ferro por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960) e saturação com K, para posterior aquisição dos espectros nas temperaturas de 25°C, 350°C e 500°C (JACKSON, 1975).

Os critérios empregados para a interpretação dos difratogramas são baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração frente aos tratamentos de saturação, conforme apresentado por Jackson (1975), Brown & Brindley (1980) e Moore & Reynolds (1989).

### 3.6 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO SOLO

#### 3.6.1 Método BET e BJH comparado

Vários modelos podem descrever as isotermas de adsorção e dessorção. Podemos citar, por exemplo, os modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (BET) ou Barrett, Joyner, Halenda (BJH). As superfícies específicas dos dois solos SS e SP foram medidas e os modelos de Teller foram utilizados para a comparação BET e BJH (Halenda).

O modelo BET ou a equação BET é baseado na adsorção multicamada em estudos de adsorção de gás e medições de superfície (ALLEN, 1997). A teoria BET é baseada na seguinte equação:

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P) [1 + (C_t - 1) P / P_0]} \quad (8)$$

onde Ct é o contraste relacionado ao tamanho do poro; P é a pressão; P0 é a pressão de saturação de gás; VA a quantidade de gás adsorvido em ml e Vm é a capacidade de adsorção na monocamada.

O modelo BJH calcula a distribuição do tamanho e área dos poros por histerese (Barrett, Joyner e Halenda, 1951). Este modelo baseia-se na ideia de que a condensação e a evaporação do adsorbato ocorrem inicialmente no centro do poro, com a formação de uma camada de sorvato nas paredes dos poros.

O tamanho dos poros é geralmente determinado calculando o raio ou a largura dos poros. Para isso, é necessário considerar um modelo para a forma do poro, assumindo que a curvatura do menisco esteja relacionada à largura dos poros. São permitidas a forma cilíndrica para o poro e hemisférica para o menisco, que fornece a equação 10:

$$r_K = \frac{2 \sigma^l g v^l}{RT \ln \left( \frac{p^0}{p} \right)} \quad (9)$$

Onde  $r_K$  é o raio Kelvin;  $g^l$  é a tensão superficial do líquido condensado;  $V^l$  é o volume molar;  $p / p_0$  é a pressão de condensação relativa.

### 3.6.2 Preparação de amostras, análises e interpretações do solo

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos cálculos da superfície Específica dos solos SS e SP pelos métodos BET e BJH

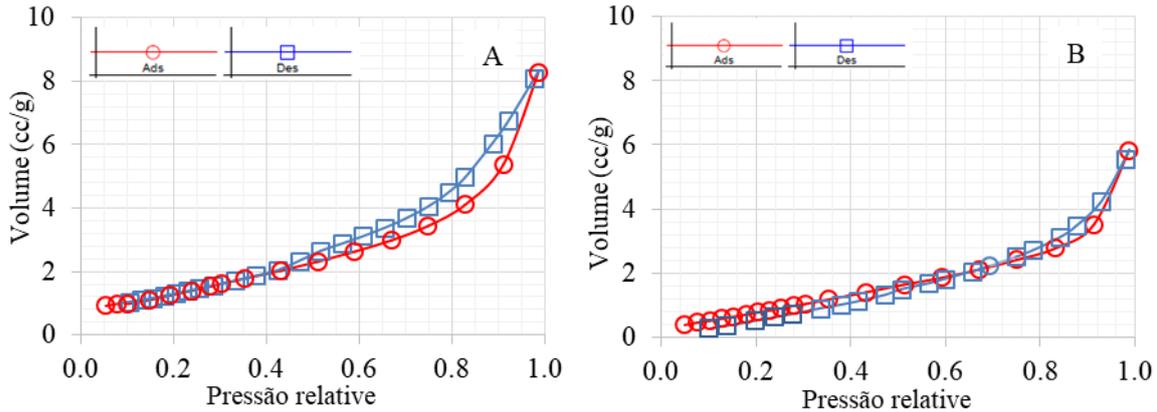
Método	Superfície Específica (m <sup>2</sup> .g)	Diâmetro médio de poros (nm)
Solo Superficial - SS		
Método BET	3,46	5,21
Método BJH	3,79	5,21
Solo de Profundidade - SP		
Método BET	5,23	4,89
Método BJH	5,62	4,89

Fonte: Assis, F.X., 2020.

As amostras de solo seco de SS e SP foram colhidas 40 min. sob vácuo a 40 ° C para remover impurezas evaporáveis da superfície dos sólidos. As fases de adsorção e dessorção cíclicas de N<sub>2</sub> foram aplicadas a temperatura constante (77,3 K). A histerese resultante indica que os pontos de pressão de equilíbrio e a quantidade de gás adsorvido não foram coincidentes. A histerese do tipo V introduzida indica uma interação fraca adsorvente-adsorvente.

A superfície específica foi determinada em um Autosorb (6 instrumentos iSA, Quantachrome) com 0,273 g de solo e um tempo total de análise de 110,2 minutos. Os resultados das isotermas de adsorção-dessorção são apresentados na Figura 7:

Figura 7. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio no solo SS (A) e SP (B)



Fonte : Assis, F.X., 2020.

### 3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METAIS

As isotermas de sorção foram obtidas sob condições de sorção individual ou sorção na co-presença de um ou dois metais. Isotermas de metais em mistura foram estabelecidas para determinar os efeitos da competição entre metais pela ocupação de locais sólidos. As seguintes condições foram estudadas:

- Zinco - Zn; Zn [+Cd]; Zn[+Cr]; Zn[+Cd+Cr].
- Cromo - Cr; Cr [+Zn]; Cr[+Cd]; Cr[+Zn+Cd].
- Cádmio - Cd; Cd[+Zn]; Cd[+Cr]; Cd[+Zn+Cr].

O metal indicado sem parênteses representa o íon principal. É o íon adicionado em crescente concentração nos tubos Falcon na presença do solo. Sua análise levará ao estabelecimento da isoterma de sorção adequada. O íon ou íons indicados entre colchetes (por exemplo, [+ Cd]) são chamados de íons secundários.

Dependendo do caso, os íons metálicos são adicionados em concentração constante para uma isoterma do íon principal fornecido ou as concentrações dos íons principal e secundário aumentam em paralelo em proporções fixas das concentrações totais. Por exemplo, uma concentração constante de Cd é adicionada a cada ponto da isoterma de Zn ou as concentrações de Zn e Cd são aumentadas em paralelo.

São assim obtidos três tipos de isotermas: isotérmicas sem íons secundários adicionados, que serão denominadas 'isotermas de íons individuais', '**IsIn**', isotermas com um ou dois íons secundários adicionados a uma concentração fixa denominada 'isotermas com íons secundários em concentração fixa adicionada' '**IsFix**' e as isotermas em que todos os íons adicionados aumentam em paralelo, chamados Isotermas de íons em co-variação '**IsCov**' (íons principais e íons secundários variam simultaneamente).

As faixas de concentração dos três metais estudados são específicas para cada metal, para representar melhor as taxas de concentração de metal, comumente medidas em escoamento urbano e corpos d'água antropogênicos. Nesses meios, as concentrações são muito variáveis, mas geralmente seguem a ordem  $Zn > Cr > Cd$ . Foi então necessário estabelecer uma razão de concentração representativa entre esses três íons a partir de dados da literatura, em razão das faixas de concentração detectadas nas águas pluviais do Recife e nos corpos d'água, próximos à cidade e nos sedimentos do escoamento urbano (Cabral et al., 2014; PROSAB 2009; Sansaline e Buchberger, 1997; Parker et al., 2000) foi usado a seguinte razão de concentração:  $Zn / Cr / Cd = 0,69 / 0,19 / 0,012$  respectivamente. Essa taxa de concentração foi mantida na maioria dos experimentos de sorção de metais competitivos e, em particular, nas isotermas do IS<sub>Cov</sub>. Essa proporção é considerada representativa do ambiente tropical estudado.

Todas as soluções foram preparadas em um fundo iônico constante (FI) de  $NaNO_3$  0,01 M. A adição deste sal "inerte" estabiliza os coeficientes da atividade iônica e satura os locais de troca catiônica e aniônica, excluindo assim essas reações secundárias. As isotermas foram todas preparadas a partir de soluções metálicas de Zn, Cr e Cd com concentrações de  $61,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $57,69 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $10,68 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente, obtidas por dissolução dos sais  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck, Pure para análises 99%),  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Merck, Pure para análises 99%) e  $K_2Cr_2O_7$  (Merck, Pure para análises 99%) em um fundo iônico de Nitrato de sódio 0,01 M ( $NaNO_3$ ).

A principal isoterma de sorção de íons (para Is<sub>In</sub>, Is<sub>Fix</sub> e Is<sub>Cov</sub>) consiste em uma série de 6 a 7 concentrações, cada uma preparada em um tubo Falcon, além de um controle sem adição de metal. As concentrações totais de metais adicionadas a cada ponto da isoterma foram espaçadas por um fator de 10, para a maioria dos pontos experimentais, a saber:

- 0,0061; 0,061 ; 0,61; 1,22; 3,06; 6,12 et 61,18 mmol L<sup>-1</sup> para o Zinco,
- 0,0058 ; 0,058 ; 0,58 1,15 ; 2,88 5,77 et 57,69 mmol L<sup>-1</sup> para o Cromo,
- 0,0011; 0,011; 0,11; 0,21; 0,53 ; 1,07 et 10,68 mmol L<sup>-1</sup> para o Cádmiio.

Para as isotermas Is<sub>Fix</sub>, concentrações constantes do íon secundário são adicionadas a cada ponto da isoterma do íon principal. Quatro concentrações de íons secundários foram usadas para zinco e cádmio, além da condição sem íons secundários:

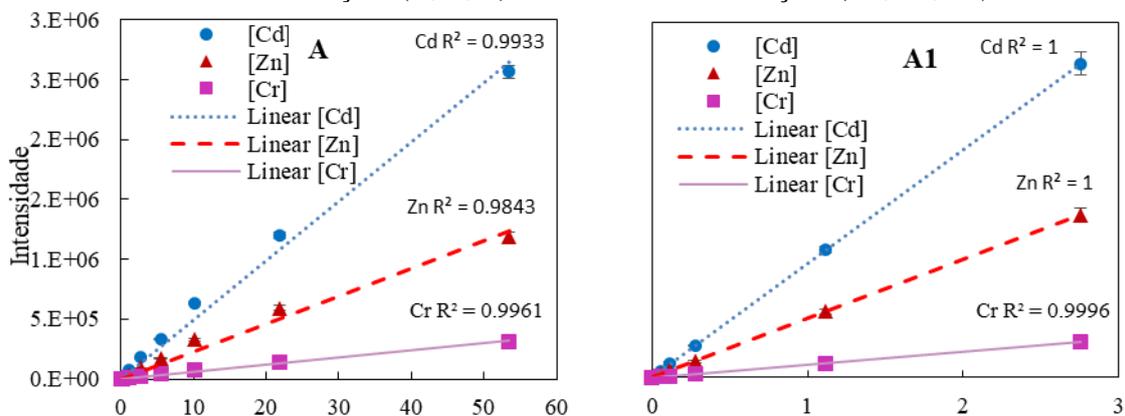
- 0,0612 ; 0,612; 6,12 et 61,18 mmol L<sup>-1</sup> para o Zinco
- 0,01; 0,11; 1,07 et 10,68 mmol L<sup>-1</sup> para o Cádmiio
- O Cr não foi estudado em condições de Is<sub>Fix</sub>.

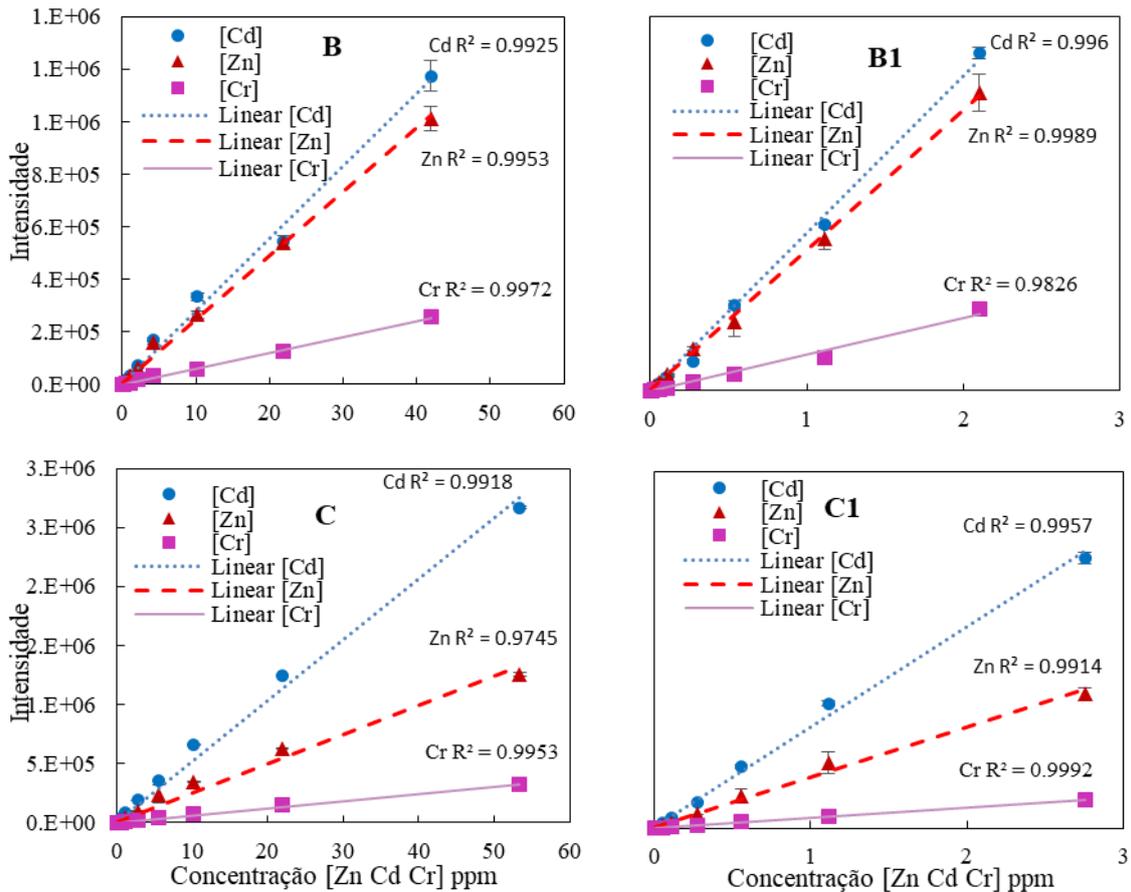
Dessa forma, foi possível obter 4 isotermas de sorção de Zn ou Cd em mistura com Cd ou Zn no íon secundário, em concentrações crescentes. Tomando o exemplo das isotermas IsFix de Cd como íon principal e de Zn como íon secundário, isso significa o estabelecimento de quatro isotermas de IsFix de Cd para cada uma das seguintes condições: Cd [+ Zn]; Cd [+ Cr]; Cd [+ Zn + Cr], adicionando a cada uma das quatro isotermas apenas uma das quatro concentrações indicadas em Zn. Em relação ao cromo, não houve isotermas IsFix com o cromo como íon secundário.

As isotermas de sorção foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Martins e Mermoud (1998). Cada ponto da isoterma foi obtido com 2,0 g de solo em um volume de 30 ml de solução metálica que contém um único metal ou uma mistura de metais, dependendo do tipo de isoterma estudada: IsIn, IsFix, IsCov. A mistura é equilibrada por 24 h com agitação (mesa de agitação orbital) e a temperatura constante ( $23 \pm 1$  °C), depois centrifugada a 3500 rpm (rotações por minuto) por 7 min. A fração superior decantada foi coletada e acidificada com uma gota de HCl concentrado e depois armazenada a 4 ° C antes da análise em ICP-OES (Varian 720ES, ISTERre Grenoble, França). A concentração do metal adsorvido é calculada a partir da quantidade inicial de metal adicionada ao tubo a partir da qual, após o equilíbrio, a quantidade de metal restante na solução é subtraída.

O ICP-OES foi calibrado a partir de soluções padrão certificadas (1000 ppm ROTI STAR Multi-elemento (ICP-Standard-Solution IV) e exemplos de curvas de calibração em baixas e altas concentrações são apresentadas na Figura 8.

Figura 8. Curvas de calibração para análise de metal em ICP-OES (Solução Padrão IV) em altas concentrações (A, B, C) e em baixas concentrações (A1, B1, C1)





Fonte: Assis, F.X., 2020.

### 3.7.1 Cinética da sorção de metais no solo

A cinética de sorção dos metais foi realizada a 22 °C, de acordo com o procedimento descrito por Martins e Mermoud (1998). Nos testes cinéticos, foram utilizados frascos de vidro de 1 L com um volume (V<sub>I</sub>) de 500 ml de soluto (Zn, Cr ou Cd), individualmente ou como uma mistura dos 3 metais e 30 g de solo, ou seja, relação solo/solução de 3/50. As concentrações iniciais (C<sub>0</sub>) de Zn, Cr e Cd foram de 0,69, 0,19 e 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Foram utilizados os seguintes intervalos de tempo: 0, 5, 30 min. e 1, 2, 6, 12, 24, 36, 72 e 94 h, ou seja, 11 concentrações dos metais em solução. De cada vez, 5 ml de suspensões (triplicados) foram centrifugados a 7000 rpm. Os sobrenadantes foram coletados e armazenados na geladeira a 4 °C até análise em ICP-OES. As soluções de estoque usadas e a ferramenta de análise ICP-OES são as descritas no capítulo anterior.

### 3.8 TRANSFERÊNCIA REATIVA DE METAIS PARA COLUNAS DE SOLO SATURADO NA ÁGUA

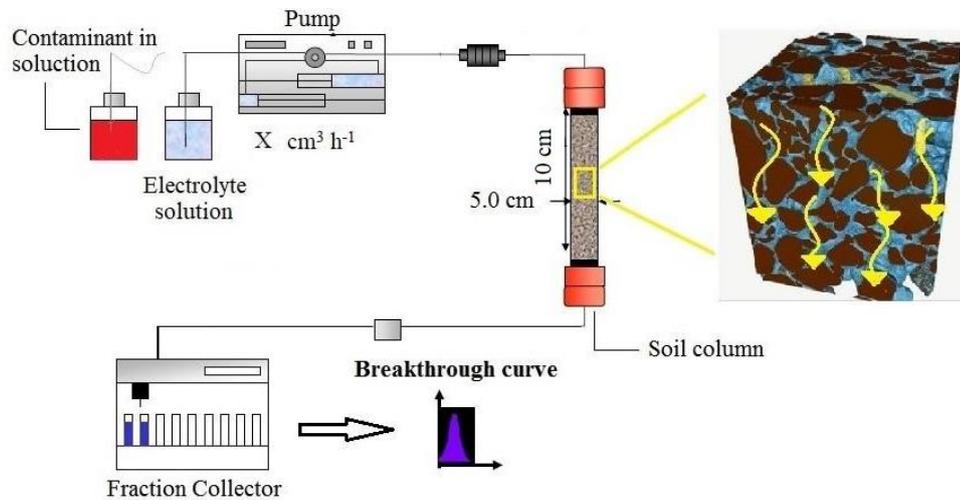
O dispositivo de transferência reativa utilizado consiste em uma coluna de solo fornecida com uma solução em circuito aberto. Uma válvula montada após os tanques de suprimento garante que a solução de entrada possa ser alterada durante um experimento. Uma bomba peristáltica Gilson (Minipulse 3) fornece um fluxo constante a coluna. Os efluentes são coletados em um coletor de frações (Gilson), com capacidade para 80 tubos, que troca os tubos em um intervalo de tempo constante e definido (Figura 9). O fluxo é calculado a partir dos volumes de efluentes da coluna recuperados nos tubos do coletor de frações. Estes tubos de vidro de 10 ml são lavados com ácido antes da experiência e secos e pesados individualmente antes e após a coleta dos efluentes para calcular os balanços de massa e, em particular, a vazão. Quatro dispositivos de transferência reativa foram montados e usados em paralelo para realizar todos os experimentos durante 19 meses na França na UGA.

As dimensões das colunas de solo utilizadas foram 10 cm de comprimento e 2,54 cm de diâmetro, para um volume total de solo de 50,7 cm<sup>3</sup>. O solo seco foi introduzido nas colunas em pequenas quantidades homogêneas de cerca de 5g em camadas de cerca de 3,0 cm, colocadas no lugar por batidas leves com uma espátula plana. Isso resultou em uma colocação muito reproduzível em termos de densidade final (aproximadamente 1,6 e 1,75 para solos SS e SP, respectivamente).

Dois estudos de transferência de metais foram realizados respectivamente bimetálico (injeção conjunta de Zn e Cd) e trimetálico (injeção de Zn, Cd, Cr). Cada vez que quatro colunas (em duplicatas) foram usadas em paralelo, o que resulta em um número total de 8 preparações de coluna.

- As soluções metálicas foram preparadas e analisadas conforme descrito no § 4.5.
- Durante todas os ensaios experimentais, foi mantida uma vazão média de 0,34 mL/min, ou seja, uma velocidade de Darcy de ~ 0,075 cm / min.
- Antes do experimento, as colunas do solo eram saturadas com água por infiltração ascendente de uma solução iônica de NaNO<sub>3</sub> 0,01M usando a bomba peristáltica, a fim de melhor remover as bolhas de ar retidas no solo. Todas as soluções injetadas tinham uma força iônica constante de 0,01 M NaNO<sub>3</sub>.

Figure 9. Diagrama do dispositivo experimental para o estudo da transferência reativa dos 3 metais modelos, isoladamente ou em mistura, em colunas de solo saturado com água



Fonte: adaptado de Martins, 2008.

- Um teste de rastreamento KBr foi realizado antes da injeção das soluções metálicas. Dois volumes de poros de uma solução de eletrólito (0,01 M NaNO<sub>3</sub>), depois 3 volume de poros de um marcador (0,3 mol/L KBr em 0,01 M NaNO<sub>3</sub>), seguido por dois volumes de poros eletrólito foram injetados. A condutividade elétrica foi analisada nos tubos de saída da coluna. A calibração mostrou que ela muda linearmente com a concentração do traçador (dados não mostrados).
- Na primeira série de 4 colunas, as concentrações de Zn e Cd de 41,54 e 62,40 mg.L<sup>-1</sup> (0,635 e 0,555 mmol/L) foram injetadas duas vezes, a primeira vez em 1,8 VP e a segunda vez, usando 3 VP. As duas injeções foram separadas por injeção de 30 VP de solução eletrolítica.
- Na segunda série de 4 colunas, as concentrações de Zn, Cd, Cr de 0,61, 0,58, 0,11 mmol/L foram injetadas isoladamente e em mistura. Cada coluna foi submetida a sete injeções consecutivas, os metais em questão são apresentados na Tabela 4. Os metais foram injetados de cada vez por uma duração de 1,8 VP, que correspondia a uma duração média de 1h 47 min. Cada injeção de solução de metal seguiu a lixiviação com o eletrólito por 5 a 10 horas (4 a 8 VP).

Tabela 5. Cronologia das injeções de metal em colunas dos solos SS e SP (segunda série)

Injeções	Metais
1º	Cr
2º	Cd
3º	Zn
4º	Cr+Cd
5º	Cr + Zn
6º	Zn +Cd
7º	Zn + Cr + Cd

Fonte: Assis, F.X., 2020.

### 3.9 TRATAMENTO E MODELAGEM DE DADOS

#### 3.9.1 Generalidades

O objetivo desta tese é estudar a retenção de vários metais em solos de bacias de infiltração. Os solos agem como uma barreira de retenção de metais para impedir sua transferência gravitacional para as águas subterrâneas sob a ação de infiltração de águas pluviais. Espera-se que uma fração dos metais seja retida nas fases sólidas do solo. A abordagem é o estudo dos efeitos da contaminação mono-metálica e multi-metálica de vários pisos em colunas de solo.

Os principais dados experimentais produzidos são os pares de concentrações dissolvidas e adsorvidas de metais, que deverão ser explicadas, em particular por meio de modelagem quantitativa.

Dois processos fundamentalmente diferentes podem ser previstos para a retenção de metais nos solos: (i) sorção, que liga os metais aos locais receptores na fase estacionária dos solos; e (ii) precipitação em forma mineral (por exemplo, hidróxidos, carbonatos) metais que seriam retidos por filtração na matriz porosa. A segunda opção requer atingir concentrações relativamente altas de metais que excedam sua solubilidade, que normalmente não são alcançadas nas águas pluviais. Esse mecanismo pode ser razoavelmente excluído por cálculos simples de especiação, não apenas na água da chuva, mas também para todas as concentrações usadas em nossos experimentos.

Os parágrafos a seguir detalham o estado da técnica nos modos, estruturas e forças de sorção conhecidas dos metais nos constituintes do solo. Eles são inspirados nos documentos do curso de mestrado e no manuscrito HDR (em preparação) de Lorenzo Spadini.

### **3.9.2 Método de sorção de metais nos solos e seus constituintes**

A fixação de oligoelementos metálicos (ETM) nos constituintes do solo tem sido muito estudada e documentada. Assim como estudos 'macroscópicos' (por exemplo, titulação, análise de isotermas de sorção; Schindler et al., 1976; Stumm e Schindler, 1987; Benedetti et al., 1995; Tipping, 1998; Spadini et al., 2003; Milne e al., 2003; Limousin et al., 2007) e microscópico (por exemplo, EXAFS, Spadini et al., 1994; Manceau e Matyina, 2010) concluem que os dois elementos traço-metal Zn (II) e Cd (II) ligam os componentes do solo a entidades estruturais nomeadas (sítios) principalmente por quimisorção. Isso implica a formação de ligações específicas e fortes envolvendo contribuições iônicas e covalentes mistas. Por exemplo, a ligação formada entre esses locais e os íons Zn (II) e Cd (II) é muito mais forte do que a formada com Ca (II). Vários termos são usados na literatura para designar esse modo de ligação: quimisorção, complexação superficial, adsorção na esfera interna. Deve-se notar que a própria natureza dos sítios requer uma sorção "monometálica". Um sítio de sorção ligado ao metal não se associa a um adsorbato adicional. Esse modo de sorção exclui efetivamente a sorção "multicamada" e processos associados, como nucleação da superfície, precipitação da superfície, crescimento epitaxial etc.

O estado da técnica para a sorção do íon cromato é mais estreito, mas importante. Este elemento apenas interage fracamente com os componentes do solo, a ponto de ser usado como marcador em solos e rios. Num meio redutor, é possível a transformação de Cromo (VI) e Cromo (III). A velocidade da redução é, entre outras coisas, acelerada pela presença de ferro (Wittbrodt e Palmer, 1996; Tian et al., 2010). Isso resulta, após a redução, em uma forma de cromo muito pouco solúvel que pode precipitar na forma de, por exemplo, cromita (Lakshmipathiraj et al., 2008).

### **3.9.3 Efeitos da competição entre metais por locais de sorção**

Um dos objetivos da tese é determinar os efeitos da competição entre os três modelos de metais estudados Zn (II), Cd (II)  $\text{CrO}_4^{2-}$  para a ocupação de locais de retenção de solo. Sabe-se que os dois cátions estudados Zn (II), Cd (II) se associam às mesmas entidades

estruturais dos solos (ou seja, nos mesmos locais de troca (Antoniadis e Tsadilas, 2007). Portanto, pode haver concorrência entre esses dois metais pela ocupação desses locais. Essa competição é necessariamente dependente da concentração: a presença de um alto número de locais de sorção livre em comparação com um número de locais ocupados por metais em baixo número apenas induzirá uma fraca competição entre os metais, enquanto vários sítios fracos induzirão um forte efeito da concorrência, é um pouco "a lei da oferta e demanda". Podemos comparar a situação àquela, empiricamente mais acessível, de encontrar uma vaga no estacionamento de um supermercado. Não há colisões entre carros em estacionamentos quase vazios. A partir desse conceito básico, deduzimos a importância do conhecimento do número de locais de sorção e deduzimos a importância de sua determinação experimental e a implementação dessa variável-chave em um modelo explicativo.

Em relação à fase aquosa, sabe-se que nenhum dos três cátions estudados interage com os outros dois ou com outras moléculas, exceto a água (hidrólise de metais) nas concentrações encontradas na água da chuva.

Estamos, portanto, procurando um modelo que implemente pelo menos a força de sorção desenvolvida entre o metal e os sítios de sorção e o número de sítios envolvidos. A determinação dessas variáveis requer conhecimento do solo em termos de substrato reativo.

#### **3.9.4 Fases reativas e não reativas dos solos**

O solo é um meio altamente complexo, existem várias fases e tipos de fase sólida, mas nem todas as fases sólidas estão significativamente envolvidas na sorção de metais. Por exemplo, o quartzo, que é a maioria em muitos solos, desenvolve poder de absorção desprezível em comparação com fases minoritárias, como matéria orgânica ou óxidos de ferro. Em nosso estudo, como em muitos solos, as concentrações de massa de óxidos de ferro e matéria orgânica são muito inferior quando comparado com o quartzo, o que pode representar metade da massa total do solo. A causa é o tamanho dos cristais e cristalitos desenvolvidos respectivamente pelos óxidos de quartzo e ferro; veja a estrutura filamentosa da matéria orgânica.

Os tamanhos de cristalitos de óxidos de ferro, em geral, e óxidos de ferro fracamente cristalizados em particular, são muito pequenos, variando de nanométricos a submicrométricos para este último (Vandenberghe et al., 1990). Em comparação, os grãos de quartzo são de milímetro a submilimétrico. Assim, quatro a cinco ordens de grandeza separam os tamanhos dos grãos dessas duas fases sólidas. Os dois exemplos citados, óxidos de quartzo

e ferro, formam cristalitos que serão designados como "compactos e fechados", exceto para fases raramente encontradas em solos (Rusch et al., 2010).

Em geral, a superfície de um corpo fechado (sem gaiolas, estruturas tubulares, lamelares, filamentosas na escala molecular) aumenta pelo quadrado de seu diâmetro, enquanto seu volume e, portanto, sua massa, aumenta pelo cubo do diâmetro. Como resultado, a área por unidade de massa (ou volume) aumenta inversamente em proporção ao diâmetro do grão. Assim, a área desenvolvida pelos "pequenos" óxidos de ferro aumenta ainda mais em comparação com a área desenvolvida pelos grandes cristais de quartzo. No entanto, é a superfície exposta aos solutos que determina sua capacidade de sorção, o volume mineral não é acessível à água. De fato, a superfície desenvolvida por grandes compostos em um solo (por exemplo, areia de quartzo, feldspato) pode ser desprezada. As aproximadamente duas ordens de grandeza que separam a abundância de massa de quartzo de óxido de ferro nos solos são mais do que compensadas pela diferença de quatro a cinco ordens de grandeza no tamanho.

A relação entre a superfície específica assim definida (unidade  $L^2/M$ ) e a capacidade de sorção assim estabelecida, só é válida se as superfícies ocupadas pelos cátions adsorventes "forem iguais" entre as fases do solo e entre os locais nessas fases. Acontece que a grande maioria das fases minerais dos solos, como silicatos, argilas, óxidos de ferro e manganês, tem como estrutura básica uma rede compacta de átomos de oxigênio  $O^{2-}$  e/ou íons hidroxila  $OH^-$ . Tipicamente, um metal adsorvido na superfície desse mineral compartilha entre 1 e 4 átomos de oxigênio e/ou hidroxila, que têm um diâmetro de 0,28 nm. Esse número médio de coordenação se aplica a quase todas as fases minerais mencionadas. Uma simples projeção geométrica permite concluir que, nessas condições, a capacidade de sorção é de 1 a 2 cátions por  $nm^2$  (Figura 10), a densidade da superfície é, portanto, entre 0,5 e 1 locais /  $nm^2$  para qualquer mineral baseado em uma rede de oxigênio aniônico que liga cátions metálicos por complexação da superfície (Figura 1).

Excluimos o compartilhamento do mesmo oxigênio superficial entre dois íons adsorventes, pois isso corresponderia à nucleação da superfície.

Figura 10. Ligação esquemática de cátions metálicos adsorvidos (esferas azuis) coordenando o oxigênio em uma pilha compacta (esferas vermelhas) de uma treliça de cristal. As linhas pretas simbolizam a coordenação da superfície, isto é, o oxigênio compartilhado entre o cátion adsorvido e a superfície mineral



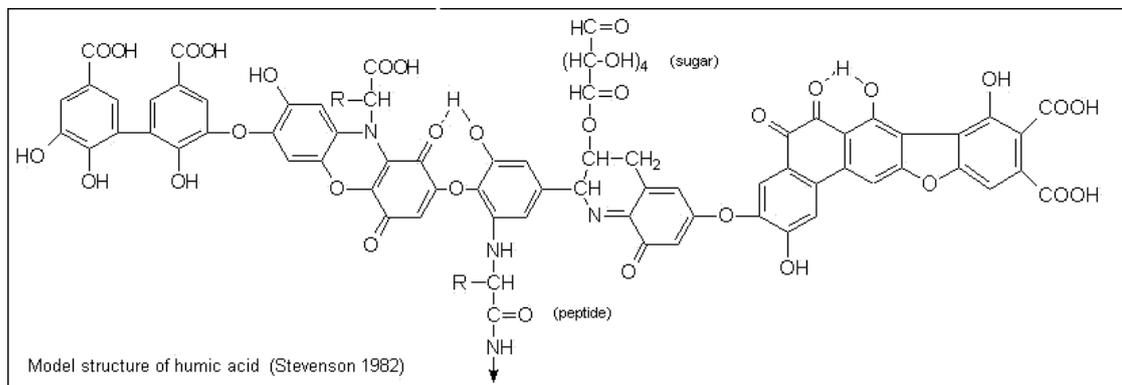
Fonte: Assis, F.X., 2020.

Existem fases minoritárias nos solos baseados em redes aniônicas que não sejam oxigênio (por exemplo, sulfetos). A densidade do sítio de troca, diminui e aumenta naturalmente com os raios iônicos que constituem a rede de esferas que formam o sólido. No entanto, as variações na superfície ocupada de um local, em função da natureza aniônica são pequenas em comparação com as variações na superfície específica da massa entre grãos 'grandes' e 'pequenos' que cobrem, como lembrete, quatro a cinco ordens de grandeza.

A própria noção de superfície não é aplicável à matéria orgânica devido à sua estrutura macromolecular, que é semelhante a uma estrutura filamentosa. É, no entanto, uma das fases mais reativas dos solos. Para simplificar, pode ser dividido em dois tipos: matéria orgânica macromolecular bem degradada, que existe principalmente na forma de ácidos húmicos e fúlvicos. Dessa forma, aproximadamente todo carbono do sexto componente faz parte ou faz fronteira com um complexo de metal (Figura 11).

Certos óxidos de manganês formam pequenas estruturas lamelares, permitindo a ligação de metais dentro das chapas no modo de quimissorção. Isso resulta em uma capacidade de sorção muito alta de metais complexantes, como Zn e Cd.

Figura 11. Estrutura esquemática de um fragmento de ácido húmico. Elipses são os locais que complexam um metal



Fonte: Stevenson, 1982.

A reatividade é menor para matéria orgânica particulada (bioclastos, resíduos de folhas, raízes não compostas, etc.). Consiste essencialmente em resíduos vegetais compostos principalmente por celulose e lignina que, respectivamente, contêm pouco ou nenhum local de complexação. Além disso, na maioria das vezes, os bioclastos formam corpos de natureza hidrofóbica, de difícil acesso à água dentro deles (Shaheen et al., 2013). Assim, a reatividade da MO particulada está essencialmente ligada a moléculas degradadas localizadas na superfície das partículas; sua baixa reatividade e densidade do local de massa em comparação com os ácidos fúlvico e húmico foram demonstradas (Spadini et al., 2018).

Finalmente, as argilas formam pequenas plaquetas que complexam os metais nas bordas. Certas argilas (esmectitas e vermiculitas) são compostas de folhas cujo interior é caracterizado pela presença de cargas permanentes. Os cátions podem se ligar a ele por efeito eletrostático, é um modo de ligação "não específico". Qualquer íon de carga semelhante se liga, a priori, com a mesma força de ligação. Assim, os íons  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  têm forças de ligação semelhantes nesses locais, chamados de "locais permanentes de carga" ou mesmo "locais de troca catiônica". Conclui-se que os cátions com alto poder de ligação específico, ou seja,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  se ligam preferencialmente nos locais de quimissorção ao contrário dos cátions principais ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) que eles se acumulam em locais de carga permanente.

Os locais de troca catiônica de esmectitas e vermiculitas podem ser numerosos nos solos e desenvolver uma contribuição significativa para a superfície total, mas não contribuem significativamente para a fixação de metais que são fixados por quimissorção, como o Zn (II) e Cd (II). No entanto, o pequeno tamanho das plaquetas e a abundância relativa de argilas que

enfrentam óxidos de ferro e MO dos solos tornam a fase de sorção preferida para os metais estudados aqui.

Portanto, o 'tamanho pequeno' das estruturas faz a diferença. Matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês e argilas são comumente aceitos como as fases que concentram a maior parte da capacidade de sorção nos solos. A natureza dos sítios de troca, bem como as especificidades das reações de sorção, devem ser consideradas antes da formulação de um modelo de sorção.

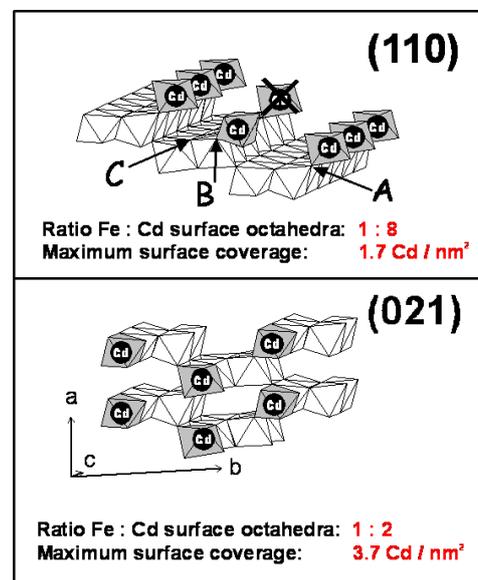
### 3.9.5 Variabilidade das estruturas dos sítios complexantes das fases reativas do solo e da afinidade com os metais

Óxidos de ferro: Na literatura, as reações entre sólidos e cátions metálicos das fases minerais de interesse (óxidos de ferro, óxidos de manganês, as 'arestas' das argilas) são representadas na forma de reações químicas do seguinte tipo (exemplo Fe- boi):



Figura 12. Coordenação da superfície formada por íons Cd (II) adsorvendo nos dois lados da goethita

R representa o volume cristalino e Fe, o ferro estrutural que coordena o cátion metálico  $\text{Me}^{2+}$  através de pelo menos um oxigênio ou íon  $\text{OH}^-$ . A constante K representa a força de reação. Esse tipo de escrita pode representar uma infinidade de configurações diferentes que existem em substratos sólidos. Por exemplo, a Figura 12 apresenta coordenadas de superfície potencialmente desenvolvidas por Cd (II) em óxidos de ferro bem cristalizados (Spadini et al., 2003). Entre 1 e 3 oxigênio são compartilhados entre o Cd (II) e o sólido.



Fonte: Spadini, 2003.

Os ângulos de Fe-O-Cd e as coordenadas de Fe-O adicionam variabilidade. A priori, cada estrutura representa um local e uma força de reação específica. O número de configurações estruturais possíveis depende das faces minerais. É ainda mais importante em

espécies pouco cristalizadas. Ao processar dados de sorção "macroscópicos", pode ser necessário introduzir locais de sorção de diferentes afinidades para representar corretamente as distribuições de metal resultantes da multiplicidade de configurações microscópicas existentes. Assim, Dzomback e Morel (1990) modelaram um alto número de oligoelementos metálicos na ferridrita, introduzindo dois locais de forças de sorção variáveis, que variam na concentração total por um fator de 100.

A reação [11] troca prótons com a solução. Em geral, os locais de complexação são os locais protolíticos. Essa troca significa que a força de ligação entre o metal e o local depende significativamente do pH. No âmbito desta tese, os experimentos de reações metálicas com solos foram conduzidos em pH constante (pH estabilizado do solo). Podemos então negligenciar a troca de prótons, as constantes determinadas expressam a força de reação no pH fixo. A reação 11 pode ser generalizada para outras fases minerais importantes, como argilas, óxidos de manganês. A variabilidade das estruturas envolvidas na retenção de ferro significa, na realidade, um número muito grande de reações com diferentes forças de sorção e reação estequiométrica.

A matéria orgânica dos solos contém componentes tão diversos quanto os ácidos húmicos e fúlvicos, bactérias, polímeros extracelulares que constituem uma mistura de biopolímeros, como exo-polissacarídeos bacterianos, DNA, proteínas, produtos lisados não degradados, etc., bioclastos, geralmente constituídos por fragmentos de plantas não degradados. No entanto, todos os produtos biopolimerizados contêm grupos funcionais bastante semelhantes. A natureza dos grupos funcionais que ligam metais por quimisorção difere bastante daqueles do mundo mineral. Os carboxilos (R-COOH), fenóis (Ar-OH) e aminas (por exemplo, R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup> etc.) são os três grupos principalmente presentes. Eles ligam metais por complexação de acordo com as reações padrão apresentadas para os carboxilos:



Ainda são reações protolíticas. A força de ligação do local de frente para um metal depende do ambiente estrutural, a força de ligação é afetada pela eletronegatividade dos grupos ligados (por exemplo, um grupo oxo ligado). Estruturas de ordem superior (pontes de hidrogênio, associações intra-cadeias e inter-cadeias de estruturas complexantes etc.) (Causse

et al., 2016) complicam ainda mais a situação, resultando em uma infinidade de conformações estruturais e variabilidade da força, reações muito alta.

Em resumo, o número de sítios existentes nos constituintes dos solos é excessivamente alto, o que implica uma variação igualmente grande na força de reação. Um dos fatores que determinam a partição líquido/sólido de um adsorbato é a força de sorção. Isso implica que provavelmente será necessário considerar a variabilidade da força de sorção no modelo de especiação química previsto.

### 3.9.6 Densidade dos sítios da fase reativa do solo

A densidade dos sítios define o número de sítios complexantes por unidade de massa do componente [n.M-1]. Este é um dos parâmetros principais que condiciona diretamente a relação líquido/sólido do adsorvido de interesse. Quanto maior a densidade dos sítios, maior a sorção de metais.

- **Óxidos de ferro/Mn:** Os óxidos de ferro 'modelo' fracamente cristalizados gerados em laboratório por precipitação de ferro contido em uma solução ácida têm densidades no local da ordem de 1 mmol/g (Dzombak e Morel, 1990; Spadini e al., 2003). Essas densidades diminuem muito na escala de tempo da semana em um ambiente "limpo" devido ao crescimento implícito do cristal presente. Portanto, não é possível associar uma densidade de sítios definida a esse tipo de substrato. No que diz respeito aos óxidos de manganês, as densidades do local em relação aos metais das espécies estratificadas são as mais altas do mundo mineral atual. Estes compostos são, no entanto, bastante raros nos solos.

- **Matéria orgânica:** Biopolímeros, componentes coloidais da bactéria ou tipo de esporo, já mencionados, desenvolvem densidades nos sítios de troca do solo variando entre 7 e 0,5 mmol / g (Causse et al., 2013). As densidades máximas desses sítios são obtidas para os ácidos húmicos e fúlvicos, os outros biopolímeros (DNA, biopolímeros extracelulares) têm densidades nos sítios, provavelmente próximas das características estruturais. A densidade de bactérias nos sítios é um pouco reduzida (Borrok et al., 2005, Guiné et al., 2006). Finalmente, a menor densidade nos sítios é obtida para a matéria orgânica particulada, uma vez que os fragmentos de raízes, folhas etc., não podem ser penetrados com água e que os componentes de celulose e lignina são muito fracamente reativos aos metais (Spadini et al., 2018).

- **Argilas:** Diversos estudos determinaram as densidades de sítios de argila (Grim, RE, 1968; Manning e Goldberg, 1996; Fontes et al., 2001; Melo et al., 1998; Pierangeli et al., 2007; Barnaji et al., 2016; Kahle et al., 2004; Coruh et al., 2012; MK Uddin, 2017). As argilas

formam plaquetas de algumas dezenas de nm. Os locais de ruptura do crescimento de cristais ao longo das bordas dessas plaquetas formam locais complexantes que podem ligar fortemente metais (sítios de borda; Tournassat et al., 2004). Os espaços entre folhas existentes em certas argilas (esmectites e vermiculitas) apresentam locais de troca iônica que se ligam aos oligoelementos metálicos tanto quanto aos cátions principais, com forças de reação muito mais fracas. Portanto, esses locais são preferencialmente ocupados por cátions principais.

Surge dessa descrição a complexidade dos constituintes do solo. Cada sítio de troca tem sua própria força de ligação, que depende não apenas das ligações químicas formadas entre o metal e o grupo funcional da superfície, mas também do ambiente estrutural do próprio grupo funcional. Essa complexidade será necessariamente simplificada em termos de modelagem dos mecanismos envolvidos.

### **3.9.7 Aproximação da densidade de sítios reativos do solo usando sua superfície específica**

Pode-se estimar da capacidade de sorção a partir de medições específicas da superfície, uma vez que é uma quantidade mensurável experimentalmente. O método foi desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller, que deu suas iniciais a esse método (BET). A adsorção de moléculas gasosas (geralmente N<sub>2</sub> (g)) é observada nas superfícies das amostras (por exemplo, solos). A adsorção gera uma queda na pressão aplicada de N<sub>2</sub> (g). Esta diferença de pressão é transformada no número de moléculas adsorvidas e, por extensão, na superfície ocupada pelo referido número de moléculas adsorvidas. Existe uma aplicação cíclica de pressurização - descompressão do gás adsorvente. Brunauer, Emmett, Teller (BET), por um lado, e Barrett, Joyner, Halenda (BJH), por outro lado, desenvolveram diferentes métodos para interpretar essa queda de pressão. O modelo BET foi aplicado inicialmente para caracterizar a adsorção multicamada em estudos de adsorção de gás e medições de superfície (ALLEN, 1997). Por outro lado, o modelo BJH calcula a distribuição do tamanho e área dos poros, por histerese (Barrett, Joyer e Halenda, 1951). Este modelo baseia-se na ideia de que a condensação e a evaporação do adsorvido ocorrem no primeiro momento no centro do poro, com a formação de uma camada de sorvato nas paredes dos poros.

Atualmente, esses métodos são muito utilizados para estudar a superfície específica de materiais granulares em diferentes setores de atividade (Engenharia Civil, Geociências, Saúde etc.). No entanto, essa abordagem fornece resultados aproximados para certas estruturas microporosas. Os gases transportadores, por exemplo, N<sub>2</sub> (g) não penetram nessas estruturas

da mesma maneira que a água. Portanto, para ficar no exemplo de óxidos de ferro pouco cristalizados, a superfície medida pela BET é mais que duas vezes menor ( $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) do que a estimada a partir de titulações potenciométricas ou estimadas a partir de trocas isotópicas de superfície em meio aquoso (Dzomback e Morel, 1990; Spadini et al., 2003). O método também se mostra inutilizável para caracterizar a reatividade dos ácidos húmicos, portanto, de estruturas filamentosas muito reativas presentes nos solos. Isso penaliza bastante esse método, pois a matéria orgânica é conhecida por representar maior reatividade (ou capacidade de sorção, respectivamente) em muitos solos.

Outros problemas surgem do fato de que superfícies não complexantes (por exemplo, espaço interfoliar de argilas inchadas, mectitas, vermiculitas) contribuem para a superfície específica medida, mas não são reativas a metais complexantes quando há a presença de íons principais, em grande concentração. Assim, uma medição da superfície específica de acordo com a BET representa mal a capacidade complexadora de um solo.

### **3.9.8 Densidade e força de reação dos locais reativos do solo**

O estudo dos componentes do solo em termos de reatividade de sítios (força de reação, densidade) é realizado principalmente em componentes modelo bem definidos, frequentemente sintetizados (por exemplo, ferri-hidrita) ou mesmo extraídos de um local de referência (por exemplo; ácidos húmicos) e estudados em meio disperso, onde todos os locais de reação são acessíveis à água. Este método de trabalho "limpo" não pode ser aplicado a um andar inteiro. Em um solo inteiro, as fases mineral e orgânica são aninhadas, "revestimentos" orgânicos podem limitar o acesso aos sítios receptores do substrato subjacente (por exemplo, argila). O acesso a essas estruturas pode variar dependendo das condições de umidade e não há garantia de que as estruturas serão dispersas em um reator em lote. É sabido que os corpos de argila têm acesso limitado à água. Desintegração do solo, dispersão em meio aquoso, etc., pode ajudar a aumentar a fração desses sítios acessíveis à água. A cristalinidade dos óxidos de ferro não pode ser avaliada, assim como a densidade dos locais desse componente. Como resultado, é difícil avaliar a densidade dos sítios de troca de um solo inteiro em contraste com uma fase do modelo de solo "limpo".

No entanto, testes de modelagem com base nas concentrações extraídas de ferro, matéria orgânica total do solo ou pistas já foram realizadas. O número de incógnitas pode regredir, considerando que a extratabilidade das fases reativas é igual entre diferentes solos (Weng et al., 2001; Van Riemsdijk et al., 2006). No entanto, essa é uma abordagem

questionável, uma vez que a capacidade de extração, em particular os óxidos, depende de sua cristalinidade, e isso provavelmente varia entre os solos. Além disso, implicitamente, consideramos que a reatividade da MO estabelecida a partir das medições de Carbono Orgânico Total (COT) é igual entre os solos (por exemplo, MO degradada, que é bem reativo versus MO particulada, que não é muito reativo). No entanto, a reatividade da MO pode variar bastante entre os solos. Foi proposto um método mais confiável que combina a análise de todo o solo e seus agregados individuais pela combinação de métodos titrimétricos e análises químicas, fornecendo proporções de sítios reativos nas fases orgânica ou argila do solo (Spadini et al., 2018). Diferentes classes de matéria orgânica em termos de tamanho já foi analisado, para estimar a reatividade. Para materiais minerais, sempre é considerado a extração equivalente, mas entre agregados do mesmo solo, não entre solos diferentes (Spadini et al., 2018).

Esses métodos estão sujeitos a discussão e parecem, acima de tudo, muito complexos em relação ao objetivo da tese, que deseja caracterizar e modelar e prever a sorção de metais isoladamente e em mistura em concentrações variáveis, sem experimentação e modelagem pesada. Portanto, é necessário recorrer a conceitos simples e comprovados.

A abordagem experimental escolhida é a de estabelecer isotermas de sorção e curvas de transferência de metal em colunas. Para isotermas, doses crescentes de metais são adicionadas a todo o solo suspenso em solução aquosa, isoladamente ou em mistura, e a partição sólido/solução resultante do metal adicionado é observada. A crescente concentração de metais resulta na saturação progressiva dos vários locais de fixação nas fases sólidas dos solos.

As experiências são realizadas até que os sítios estejam saturados. A concentração total de sítios de complexação no sistema (densidade dos locais de massa) corresponde à fase de platô de uma isoterma. Esses dados, combinados com o fracionamento líquido/sólido de metais, permitem deduzir a força de sorção do metal estudado sob as condições especificadas. Assim, a capacidade de sorção é obtida por uma carga de concentração do metal estudado na presença do solo. Este método simples e eficaz é reservado para metais que não precipitam antes de atingir o platô, mas que se ligam aos sítios de troca do solo com força mínima. Um modelo deve ser estabelecido para conceituar e modelar em solos inteiros os dados de metais presentes isoladamente ou em mistura em diferentes concentrações.

### **3.9.9 Conceitualização dos efeitos de sorção**

### 3.9.9.1 Coeficiente de partição sólido / solução ou $K_d$

Este coeficiente expressa o fracionamento sólido/solução:

$$K_d' = C_s / C_d = [A_{ads}] / [A_{aq}] \quad (12)$$

$C_s$  é a concentração de íons, A adsorvida no sólido e  $C_d$  é a concentração de íons A em solução.

Podemos medir a concentração adsorvida  $[A_{ads}]$  na unidade de volume (M/L<sup>3</sup>), assim como sua concentração dissolvida  $[A_{aq}]$  (M/L<sup>3</sup>), obteremos então para  $K_d$  a unidade [L<sup>3</sup>/M]. O  $K_d$  expressa então a distribuição de A entre sólido e líquido. É nessa forma dimensional que  $K_d$  está relacionado à transferência de uma substância em um meio poroso - a fração adsorvida na fase estacionária não avança ao contrário da fração dissolvida que avança na velocidade do solvente. No entanto, essa base de unidade faz com que o  $K_d$  varie com a razão sólido/solução: quanto mais líquido houver, menor o  $K_d$  adimensional - para o mesmo par reativo-substrato. Agora, procura-se uma constante de sorção que expresse da melhor maneira possível uma força de reação entre o íon A e o local de sorção, portanto, uma constante que não depende da diluição.

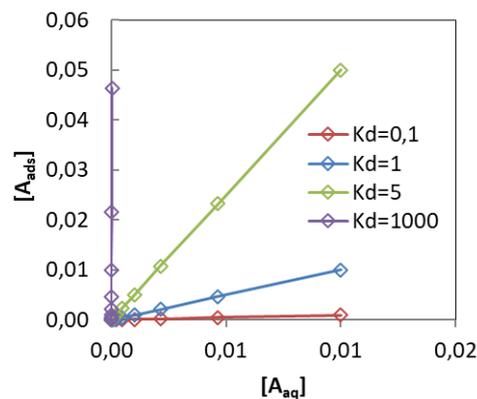
Basta expressar  $[A_{ads}]$  na unidade [M/M], ou seja, dividir a concentração absorvida pela concentração do substrato sólido para obter um  $K_d$  chamado 'dimensional', da unidade [L<sup>3</sup>/M] e que não depende da diluição. Por razões de probabilidade de encontrar a taxa de ocupação dos locais de um reagente não depende da diluição - a uma dada concentração aquosa de uma solução na qual uma partícula banha sua taxa de ocupação dos locais depende da solução circundante, independentemente de outras partículas presentes. É sob esta unidade [L<sup>3</sup>/M] que encontrou-se coeficientes de  $K_d$  tabulados de substâncias muito diversas em solos, carvão ativado, etc.

Portanto, abordou-se a expressão de uma força de reação sem, contudo, alcançá-la. Porque o conceito de  $K_d$  não integra o conceito de concentração total dos sítios. Portanto, esse conceito já não é adequado para a descrição de situações de competição entre íons para os mesmos locais, pois essa competição se intensifica com a abordagem da saturação dos locais. Além disso, mesmo sem competição entre íons com uma alta taxa de cobertura, o  $K_d$  diminui porque o íon [A] não pode mais adsorver. No entanto, a força de reação é sempre a mesma,

mesmo com altas taxas de cobertura, além disso,  $K_d$  não expressa uma força de reação mesmo com baixas taxas de cobertura. Pela simples razão de que o  $K_d$  depende do número de sítios disponíveis para sorção. Quanto mais locais houver, maior será a sorção, que é a condição básica para o equilíbrio químico. De repente, o conceito de  $K_d$  parece ser insuficiente para conceituar e modelar os dados de metais que competem pela ocupação de locais de diferentes solos.

O equilíbrio químico requer que haja proporcionalidade entre  $[A]$  e  $[A_{ads}]$ , desde que existam locais abundantemente disponíveis para a sorção de  $[A]$ . Isso gera linhas em um diagrama linear  $C_d$  (ou  $[A_{aq}]$ ) versus  $C_s$  (ou  $[A_{ads}]$ ). O  $K_d$  é então representado pela inclinação  $K_d = \Delta C_s / \Delta C_d$  e também por qualquer relação de pares de dados  $C_s / C_d$ . A Figura 13 expressa as linhas isotérmicas teóricas plotadas por íons adsorvendo em valores hipotéticos de  $K_d$  de 0,1, 1, 5, 1000 adicionados em concentrações variadas ao substrato do modelo.

Figura 13. Representação de isotermas de valores únicos de  $K_d$  em escalas lineares



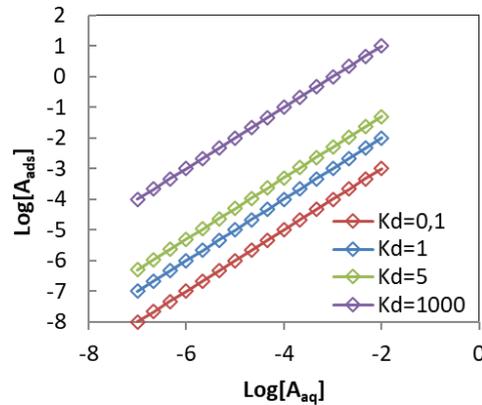
Fonte: Assis, F.X., 2020.

A Figura 14 expressa as mesmas isotermas teóricas, mas em escala logarítmica. O valor  $K_d$  não é mais expresso pela inclinação  $K_d = \Delta C_s / \Delta C_d$ , mas pela posição das linhas que possuem uma inclinação unitária igual a 1. Portanto, neste tipo de diagrama, uma isoterma de valor único de  $K_d$  é facilmente identificada por sua inclinação unitária.

O valor de  $K_d$  é tanto mais importante quanto maior a posição da linha. Uma sorção que passa gradualmente de locais fortes para locais fracos será facilmente identificada pela inclinação produzida  $<1$ . Da mesma forma, uma inclinação  $>1$  significará processos de nucleação/precipitação na superfície. Além disso, todos os 16 pontos experimentais hipotéticos são observáveis e com possíveis alterações nas inclinações em cada parte da curva. Inversamente, em uma escala linear, apenas uma pequena fração dos pontos

experimentais é resolvida graficamente, e a análise das inclinações acaba sendo perigosa. Por esses motivos, a apresentação logarítmica é a escolhida para o restante deste trabalho.

Figura 14. Representação de isothermas de valores únicos de  $K_d$  em escalas lineares



Fonte: Assis, F.X., 2020.

### 3.9.9.2 O modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, como o conceito de  $K_d$ , não incorpora a noção de limitação de sítios de sorção. A isoterma de sorção assume a seguinte forma:

$$K_f = C_d^{1/n} / C_s \quad (13)$$

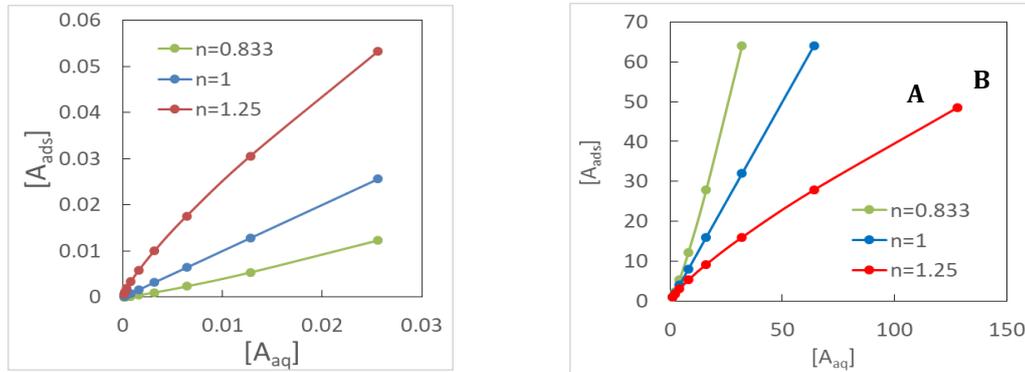
A principal diferença com o conceito de  $K_d$  está na introdução de um exponencial em  $C_d$ . Isso permite variar a taxa de  $C_d/C_s$ , dependendo da taxa de cobertura dos sítios de troca. Isso possibilita modelar situações conceitualmente diversas, como sorção multicamada ou saturação aparente de locais de superfície.

Em nível prático, esse modelo permite a fácil parametrização dos dados experimentais, com uma possível “torção” da linha da isoterma através da variável  $n$ . É a isoterma que provavelmente facilita a correspondência de uma curva de modelo com um conjunto de dados. Isso pode explicar o amplo uso dessa forma de isoterma na ciência do solo. No entanto, este modelo, como o modelo  $K_d$ , não integra a variável essencial que é a densidade dos sítios do sólido. Conseqüentemente, a função só pode ser aplicada ao solo analisado, principalmente porque é difícil atribuir um significado físico aos parâmetros ajustados.

Assim como o conceito de  $K_d$ , esse modelo não pode formalizar a ligação entre a densidade do sítio e o fracionamento sólido/solução e ainda menos explicar os efeitos da competição entre metais. É revelador notar que, apesar do amplo uso desse modelo no campo

das ciências do solo, não há coleta de dados das constantes de Freundlich. É pela simples razão de que esse tipo de coleta não é de interesse, não sendo possível comparar diferentes solos com base nesse modelo.

Figura 15. Curvas isotérmicas de acordo com Freundlich em unidades arbitrárias e diferentes, mas com os mesmos valores exponenciais  $n$



Fonte: Assis, F.X., 2020.

As figuras 15a e 15b mostram as isotermas de Freundlich em unidades arbitrárias com valores  $n$  idênticos. Curvaturas completamente diferentes são obtidas para valores idênticos de  $n$ . A obtenção de curvaturas arbitrárias, é claro, facilita a correspondência de dados e modelos, mas sem nenhum sentido físico. Na Figura 15A, a curva azul ( $n = 1$ ) representa o  $K_d$  linear (arbitrariamente fixado em  $K_d = K_f = 1$ ), isto é,  $K_d = K_f$ . A curva vermelha na figura 15A da inclinação decrescente  $<1$  ( $K_d$  diminui progressivamente) pode ser qualitativamente interpretada como indicador de que a molécula cobre preferencialmente locais com alta afinidade a baixa taxa de cobertura; depois que esses locais estiverem ocupados, abrange sítios de baixa afinidade. A curva verde (inclinação  $>1$  aumentando,  $K_d$  aumentando) pode ser interpretada como indicando a aparência de uma adsorção de multicamadas (por exemplo, nucleação da superfície). Por outro lado, é difícil atribuir um significado físico ou químico às curvas verde e vermelha na Figura 15B: O único mérito é que parece possível passar qualquer curva por qualquer conjunto de dados .

### 3.9.9.3 O modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é o único dos três apresentados aqui a ser baseado no conceito de reação química (em vez de um simples coeficiente de partição). É isso que o torna diferente e sua força é representada pela equação abaixo:



L representa o local reativo da superfície (o "ligante"). Faz parte da reação da mesma maneira que um reagente em um meio homogêneo, enquanto [A] representa o soluto que se associa ao local [L]. O [LA] representa o complexo formado na superfície. Um local aceita um único reagente A,  $K_L$  representa a 'força de reação', ou seja, a constante inerente ao sistema que nunca muda, nem de acordo com uma cobertura de sítios mais ou menos alcançados, nem em caso de uma diluição ou de qualquer situação competitiva entre metais. Para ilustrar de maneira bem didática, podemos associar a essa constante a noção de "inveja" na vida cotidiana. Se deseja comprar um produto; estando disponível ou não, o desejo é o mesmo.

O mesmo ocorre com a afinidade dos metais pelos sítios, diferentemente dos coeficientes de partição  $K_d$  ou  $K_f$ , que mudam dependendo das situações encontradas. É uma constante de equilíbrio químico. A diferença com constantes termodinâmicas apropriadas é que essa constante reflete uma força de sorção calculada a partir de uma única estequiometria de reação imposta, que de fato reflete uma infinidade de tipos de reação, constantes e estequiometrias. As reações individuais no substrato complexo que constitui o solo, não são acessíveis experimentalmente.

Geralmente, o associamos ao nome de "constante aparente", o que sublinha a limitação da aplicação da constante. Como em qualquer reação química, um balanço de massa é associado a cada componente da reação. Para a concentração total de sítios, [L<sub>tot</sub>], (às vezes observado S<sub>tot</sub>), obtem-se:

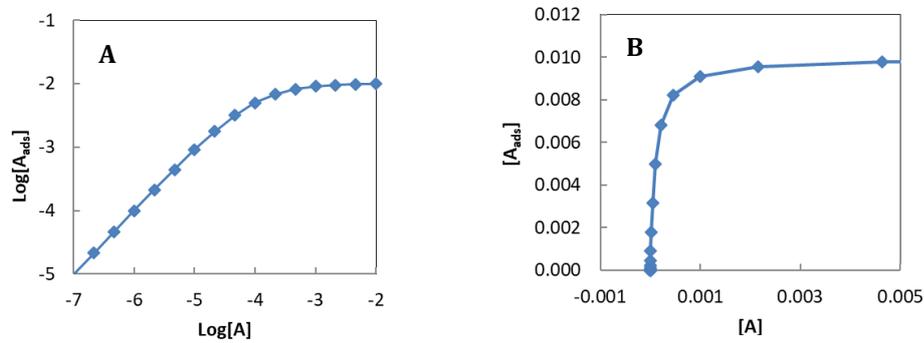
$$[L_{tot}] = [L] + [LA] \quad (15)$$

A combinação das duas equações elimina [L], a concentração livre de locais de difícil acesso experimental:

$$[LA] = [L_{tot}] \cdot K_L \cdot [A] / (1 + K_L \cdot [A]) \quad (16)$$

Uma planilha do Excel é suficiente para calcular e apresentar a relação [LA] f [A], impondo [L<sub>tot</sub>] e  $K_L$ . Isso gera as isotermas nas escalas logarítmica e linear da seguinte maneira:

Figura 16. Isotermas de Langmuir cobrindo as chamadas partes lineares (faixa de concentração longe do platô) e não linear (domínio do platô e sua abordagem) na apresentação logarítmica (A) e linear (B)



Fonte: Assis, F.X., 2020.

A curva é caracterizada por uma parte linear com inclinação constante seguida por um domínio de platô onde há crescimento de  $[A]$ , mas nenhum  $[LA]$  devido à falta de sítios disponíveis para sorção,  $[LA]$  se torna constante, o platô representa a concentração total dos sítios de troca  $[L_{tot}]$ , que também é chamada de capacidade de sorção do sólido. Para o exemplo dado na Figura  $[L_{tot}] = 10^{-2}$  (unidade sugerida:  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Essa quantidade é claramente visível nas duas apresentações logarítmicas e lineares (Figuras 16A e 16B).

A fase de platô é precedida pela parte linear da curva. Pode ser interpretado da seguinte maneira: Longe da saturação do platô, o número de sítios livres é muito maior que o número de sítios ocupados. Assim, aumentar o número de sítios ocupados não altera significativamente o número de sítios livres em comparação com  $[A]$ . Os íons  $[A]$ , adicionados à solução, sempre são confrontados com um número muito grande de sítios livres, portanto, (quase) idênticos. Isso gera a parte linear da curva, corresponde como um gráfico e como conceito à parte linear de  $K_d$ .

É fácil calcular  $K_L$  a partir de  $K_d$  e vice-versa com taxas de cobertura baixas:

$$L + A \rightleftharpoons LA \dots ; [L] \times K_L = [LA] / [A] \sim [L_{tot}] \times K_L = [LA] / [A] = K_d \quad (17)$$

Com baixa cobertura, o número de sítios livres pode ser considerado igual ao número total de sítios. Daqui, o resultado é que o produto de  $K_L$  e a concentração de locais totais é equivalente a  $K_d$ . Essa relação é a chave para comparar diferentes solos entre si a partir de experimentos de isotermas de sorção:  $[L_{tot}]$  e  $K_d$  evoluem proporcionalmente na parte linear da isoterma. Um solo que dobra seu número de sítios verá sua razão  $[LA]$  em  $[A]$  dobrar. Assim, o  $K_L$  pode ser facilmente determinado pelo cálculo simples da razão  $[LA]/[A]$  na parte linear da isoterma, desde que se conheça o  $[L_{tot}]$ . O  $K_L$  é obtido multiplicando-o por  $[L_{tot}]$ .

A comparação das duas figuras 16A e 16B, mostra mais uma vez a vantagem da apresentação logarítmica: apenas a parte 'superior' da isoterma linear é visível na apresentação linear, é impossível observar mudanças na inclinação na parte inferior da isoterma, crucial para a interpretação de sítios fortes versus sítios fracos.

#### 3.9.9.4 Relação entre $K_{OC}$ e $K_L$

Essa relação é amplamente utilizada para estimar a retenção de poluentes hidrofóbicos em diferentes solos: Um valor de  $K_d$  para um solo é determinado pela multiplicação do valor de  $K_{OC}$  pelo índice de carbono orgânico total (COT) no solo. Portanto, prevemos uma taxa de sorção a partir de um valor  $K_{OC}$ . Essa previsão é baseada nas seguintes suposições:  $K_{OC}$  é o valor de  $K_d$  de uma espécie hidrofóbica adsorvida no carvão ativado. Este substrato é considerado representativo da adsorção da mesma substância na matéria orgânica dos solos.

Nesta base interpretativa, o produto de COT e  $K_{OC}$  é equivalente ao produto  $[L_{tot}] \times K_L$ . Assim interpretada, a constante  $K_{OC}$  representa uma constante de reação "Langmuiriana" e não um coeficiente de partição. O conceito e sua interpretação são válidos apenas na parte linear da isoterma de Langmuir, uma vez que a relação é aplicada apenas nessa parte da isoterma. As fortes suposições implícitas neste modelo apresentam, obviamente, alguns problemas e são as razões para as variações às vezes fortes observadas entre os valores de  $K_d$  previstos e observados.

#### 3.9.10 Definição de locais fortes e fracos no conceito de Langmuir

Como demonstrado na introdução, um piso é um material compósito ou existe um número muito alto de locais de fixação de metal. Isso significa a presença de uma infinidade de reações de sorção com tantas constantes de Langmuir e concentrações totais do referido local, a serem definidas. A priori, seria necessário definir tantas reações quanto locais, o que não é possível em termos de definição do modelo de especiação química, e também é experimentalmente impossível determinar as constantes de cada sítio de troca individual. No entanto, é possível representar a resposta experimental à presença de vários locais por um número muito pequeno de constantes de sorção.

O seguinte conjunto de equações define três locais X, Y, Z com forças de sorção potencialmente diferentes  $K_X$ ,  $K_Y$ ,  $K_Z$  nas quais a espécie [A] é adsorvida:



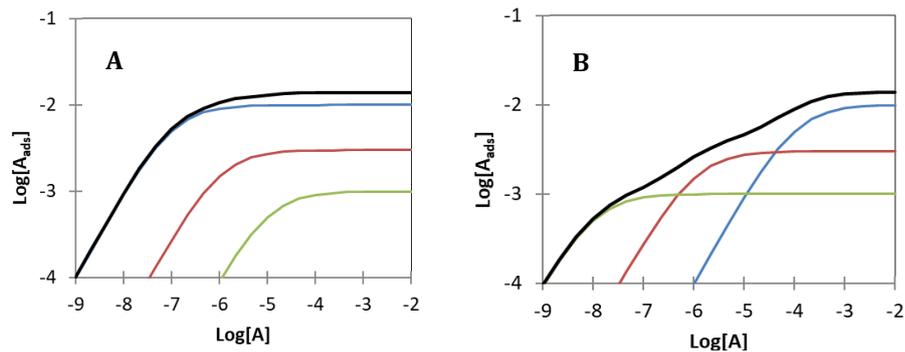
Portanto, foi estabelecido seis incógnitas (três constantes e tantas concentrações totais). O observável é a concentração total adsorvida de [A], ou seja, a soma:

$$[A_{\text{ads}}] = [XA] + [YA] + [ZA] \quad (22)$$

Resolver o sistema de equações é fácil:

$$[A_{\text{ads}}] = [X_{\text{tot}}] \cdot K_X \cdot [A] / (1 + K_X \cdot [A]) + [Y_{\text{tot}}] \cdot K_Y \cdot [A] / (1 + K_Y \cdot [A]) + [Z_{\text{tot}}] \cdot K_Z \cdot [A] / (1 + K_Z \cdot [A]) \quad (23)$$

Figura 17. Isotermas de sorção em escala logarítmica de uma substância adsorvida em três sítios de afinidade variável



Fonte: Assis, F.X., 2020.

As curvas coloridas representam a sorção nos sítios individuais, a curva preta representa a sorção total no substrato. Na Figura 17A, ao contrário de 17B, as constantes de ligação fortes estão associadas a baixas concentrações totais. A Figura 17A apresenta uma especiação baseada neste modelo de três locais em coordenadas logarítmicas. As três curvas coloridas representam as três isotermas dos locais individuais que cada um adsorve uma porção de  $[A_{\text{tot}}]$ , enquanto  $[A_{\text{ads}}]$  apresenta a concentração total adsorvida, que é a observável experimentalmente. Cada uma das três isotermas em vermelho, verde e azul tem uma inclinação unitária com baixa concentração (longe do platô). A curva preta representa a sorção total de [A] no substrato. A sorção simultânea de [A] nos três locais gera a curva preta que claramente apresenta uma inclinação mais baixa, este é o observável experimentalmente. Como lembrete, qualquer inclinação registrada  $<1$  na apresentação logarítmica significa uma

sorção da molécula alvo em locais de afinidade decrescente com o aumento da concentração total.

As curvas verde, vermelha e azul têm constantes respectivas de  $KX = 108$ ,  $KY = 106$ ,  $KZ = 104$  e  $[X_{tot}] = 10^{-3}$ ,  $[Y_{tot}] = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $[Z_{tot}] = 10^{-2}$ . As mudanças na inclinação e as concentrações de platô dos locais são diretamente visíveis na figura. É visivelmente óbvio, que a inclinação da curva preta média é menor que a das curvas coloridas na zona de desenvolvimento dos locais de reação.

Para obter um efeito na inclinação geral, é necessário definir as constantes para que os locais com alta afinidade sejam os menos abundantes. Caso contrário, obteremos uma inclinação unitária, como mostrado no exemplo na Figura 8B), com constantes  $KX = 105$ ,  $KY = 106$ ,  $KZ = 107$

### 3.9.10.1 Cinética de sorção

A cinética de sorção dos metais foi estudada a  $23 \pm 1$  °C usando uma relação solo/solução de 30/500, de acordo com o procedimento descrito por Martins e Mermoud (1998). Nos testes cinéticos, foram utilizados frascos de vidro de 1 L com um volume (Vl) de 500 ml de soluto (Zn, Cr ou Cd), individualmente ou como uma mistura dos 3 metais. As concentrações iniciais ( $C_0$ ) de Zn, Cr e Cd foram respectivamente (transformadas em mol.L<sup>-1</sup>) 45, 10 e 1,4 mg.L<sup>-1</sup>. Foram utilizados os seguintes intervalos de tempo: 0, 5, 30 min., e 1, 2, 6, 12, 24, 36, 72 e 94 h, isto é, 11 pontos de concentração de metais em solução, realizados após centrifugação de 5 ml de suspensões, tomadas em triplicata a 7000 rpm. Os sobrenadantes assim coletados, foram armazenados na geladeira a 4 °C até a análise por ICP-OES.

As soluções de estoque usadas e a ferramenta de análise ICP-OES são as descritas no capítulo anterior. A taxa de sorção seguiu um mecanismo de segunda ordem, a cinética da sorção é expressa em (Lagergren, 1898, Yaneva e Koumanova, 2006):

$$\frac{ds_1}{dt} = k_2 (S_{e2} - S_t) \quad (24)$$

Onde  $S_{e2}$  e  $S_t$  são a capacidade de sorção (M M<sup>-1</sup>) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_2$  é a constante da taxa de sorção de segunda ordem (M M<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>). Após a integração e aplicação das condições de contorno  $t=0$  por  $t = t$   $S_t = S_t$  a equação x é transformada em:

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (25)$$

Pode ser reorganizado de forma linear:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{S_{e2}} t \text{ avec } k_2 = k_2 S_{e2}^2 \quad (26)$$

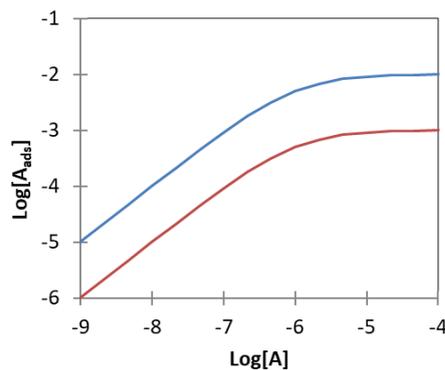
Onde  $k_2$  pode ser considerado como a taxa de sorção inicial  $S_t / t > 0$  (Lagergren, 1898; Yaneva e Koumanova, 2006).

### 3.9.10.2 Relação entre concentração total de sítios de troca e $K_d$

A Figura 18 mostra duas isotermas de Langmuir com o mesmo coeficiente de partição ( $K = 106$ ) único, mas  $[L_{tot}]$  varia por um fator de 10 ( $[L_{tot}] = 10^{-2}$  e  $10^{-3}$ , respectivamente). A curva baixa  $[L_{tot}]$  é deslocada para a direita na parte linear. O valor de  $K_d$  (portanto, a concentração adsorvida) é reduzido e é ainda mais baixo, pois  $[L_{tot}]$  é baixo. Isso é explicado pelo fato de que a probabilidade de encontro entre A e SL diminui se o número de locais diminuir em um determinado sistema. Essa observação encontra sua explicação na relação de Le Chatelier: diminuir um reagente em uma reação significa mover a reação para a direita e vice-versa.



Figura 18. Isotermas de Langmuir com forças de reação idênticas, mas com uma concentração total de sítios dez vezes menor para a curva vermelha



Fonte: Assis, F.X., 2020.

De acordo com a figura 18, as variações na concentração resulta em uma diminuição no valor de  $K_d$ , devido à correlação entre a concentração adsorvida e a concentração total de sítios. Conceitos baseados no compartilhamento de coeficientes do tipo Freundlich ou  $K_d$  são

incapazes de destacar essa relação muito simples. Eles não têm a própria noção de concentração total de sítios. Como resultado, a análise de curvas com base nesses modelos tende a superestimar os efeitos de sítios fortes e fracos. Para um sítio forte afetar  $K_d$ , seu produto  $K_Y Y [Y_{tot}]$  deve ser maior que o produto  $K_X \cdot [X_{tot}]$  (X é o sítio majoritário com a menor força de reação).

### 3.9.10.3 Efeito da concorrência entre metais

A competição é definida como a ocupação competitiva do mesmo local por diferentes moléculas. Não apenas uma, mas várias substâncias, são adicionadas a um reator contendo solo, e os efeitos da competição entre moléculas por um determinado local são observados. A equação de Langmuir, na medida em que representa uma reação química, gerencia corretamente as relações de concorrência dentro da estrutura da teoria do equilíbrio químico entre as espécies.

O modelo de especiação é definido da seguinte forma.

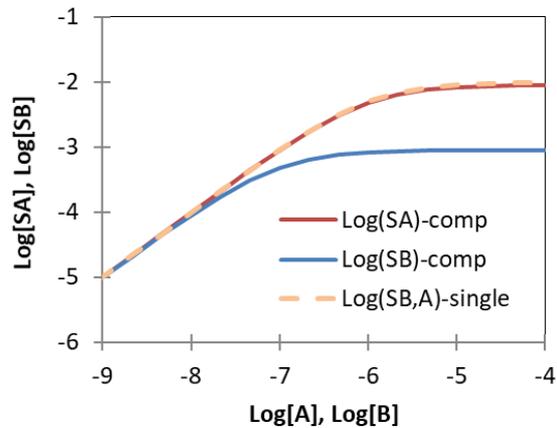


É chamado "modelo de Langmuir com dois adsorbatos e um único sítio de troca": A resolução do sistema dá origem a uma equação quadrática:

$$0 = L^2 ( K_{LB} + K_{LB} K_{LA} A ) + L(1+K_{LA} A + K_{LB} [L_{tot}] + K_{LB} [B_{tot}]) - [L_{tot}] \quad (31)$$

Basta resolvê-lo para desenhar em uma planilha padrão (excel, libreoffice) das curvas. Para ajustar manualmente as constantes com um conjunto de dados experimentais. A Figura 19 representa as isotermas de Langmuir calculadas a partir de dois metais (por exemplo, Cd (II) e Zn (II)) em competição pela ocupação de locais com afinidade única em um sólido. Os dois metais adsorvem com a mesma força de sorção ( $K_L = 106$ ), mas em diferentes concentrações totais de metais adicionados (razões  $[B]/[A] = 1/10$ ).

Figure 19. Isotermas de duas substâncias adsorventes nos mesmos sítios e na mesma força de reação adicionada às concentrações totais de diferentes substâncias



Fonte: Assis, F.X., 2020.

Há uma 'divisão' das duas isotermas dos dois metais à medida que se aproximam do platô. Em simples sorção, as duas isotermas seriam idênticas e corresponderiam à curva pontilhada. Na mistura, apenas uma das duas isotermas (a do metal mais concentrado) se aproxima da isoterma fora de competição. Na fase de abordagem e platô, as duas isotermas são, portanto, muito diferentes, enquanto na presença de abundância de sítios livres, ou seja, na fase linear, longe da saturação dos locais, as duas isotermas são iguais e ambas se juntam à isoterma fora de competição. Longe da saturação dos sítios, não há efeito competitivo pela razão óbvia de que é fraco. Os metais escolhem livremente seu sítio de adsorção. Os processos serão detalhados na parte de discussão deste trabalho. Até aqui, a abordagem limita-se ao fato de que, obviamente os coeficientes de compartilhamento do tipo  $K_d$  ou  $K_f$  (Freundlich) não têm possibilidade de tornar esse tipo de situação compreensível, desde a própria noção da concentração total de sítios, que é a principal variável envolvida nos efeitos da competição.

#### 3.9.10.4 Modelo de Langmuir com múltiplos locais e múltiplos metais

Este é o modelo usado para processar os dados experimentais deste trabalho. Dois adsorvidos, A = Cd (II) e B = Zn (II), adsorvem em dois locais com afinidade diferente:

O modelo de especiação implementado é:



Com os seguintes balanços de massa:

$$[X_{\text{tot}}] = [X] + [XA] + [XB] \ ; \ [Y_{\text{tot}}] = [Y] + [YA] + [YB] \quad (36)$$

$$[A_{\text{tot}}] = [A] + [XA] + [YA] \ ; \ [B_{\text{tot}}] = [B] + [XB] + [YB] \quad (37)$$

$$[A_{\text{ads}}] = [XA] + [YA]; \ [B_{\text{ads}}] = [XB] + [YB] \quad (38)$$

Um número total de seis variáveis ajustáveis é introduzida. Veremos que não há necessidade de variar todos eles simultaneamente na maioria das situações. Esta equação não pode ser resolvida analiticamente, não é possível o cálculo 'simples' em planilhas do tipo Excel, exceto usando as ferramentas de solução numérica do tipo solucionador integrado. Decidiu-se processar os dados com base em códigos geoquímicos que resolvem esses tipos de equações efetivamente. A escolha é feita na ferramenta PHREEQC, que será a utilizada para todos os dados apresentados no âmbito desta tese.

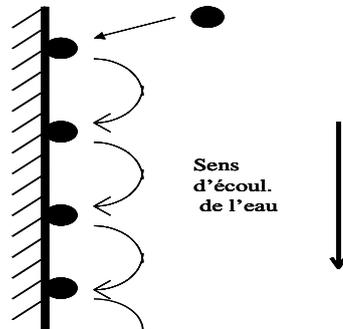
### 3.9.11 Modelagem da transferência reativa

#### 3.9.11.1 Testes em lote versus testes em coluna

A sorção afeta a transferência de metais. A sorção em fases estacionárias tenderá a diminuir a migração, enquanto a sorção em partículas em movimento tenderá a facilitar a migração. Nos dois casos, a sorção é o processo que descreve o destino dos metais no sistema. Os solutos contendo os metais são trazidos para o topo de uma coluna de solo que adsorve os metais que estão sendo migrados pelo meio poroso. O modelo desenvolvido deve estabelecer a ligação entre os dados produzidos pelos ensaios em lote e os dados de concentração eluídos na saída da coluna. A Figura 20, conceitua a sorção em um meio dinâmico em pequena escala: uma substância dissolvida em um líquido em movimento é adsorvida em um substrato estacionário. O equilíbrio químico requer a dessorção e re-adsorção contínua das substâncias em alta frequência, em comparação com o tempo de observação experimental. Isso gera um movimento gradual da substância no sólido na direção do fluxo. Os metais adsorvidos são imóveis, enquanto avançam na velocidade do solvente no estado dessorvido. Isso gera um atraso das moléculas do soluto em comparação com as do solvente. Uma sorção forte significa um tempo total gasto em um estado de alta absorção; ao contrário, uma sorção fraca significa que a substância passa a maior parte do tempo em solução. Intuitivamente, entendemos que uma substância que seja metade do tempo adsorvida na fase estacionária avançará metade mais rápido que o solvente. Esse relacionamento é transcrito da seguinte maneira:

$$\frac{v_{eau}}{v_{Cd}} = \frac{[C_{tot}]}{[C_d]} = \frac{[C_d] + [C_s]}{C_d} = 1 + \frac{[C_s]}{[C_d]} = 1 + K_d = R \quad (39)$$

Figura 20. Representação da sorção em um meio dinâmico no nível molecular



Fonte: Assis, F.X., 2020.

Existe uma proporção entre a velocidade da água e o substituto do  $v_{Cd}$  e a proporção das concentrações totais  $[C_{tot}]$  e  $[C_d]$  dissolvidas. Uma substância, metade da qual é adsorvida, portanto, cuja concentração total é duas vezes maior que a adsorvida, avançará duas vezes mais lentamente que o solvente. Seu "atraso" será, portanto, um fator de dois em comparação com a velocidade de avanço do solvente. Estamos em um volume unitário. As unidades de  $K_d$  e  $R$  assim apresentadas, são em unidades sem dimensão, é necessário converter o  $K_d$  dimensional (unidades  $[L^3/M]$ ) em unidades sem dimensão antes de usar nos modelos. Esta equação dá origem à definição do atraso do metal em função de  $K_d$ . Assim, com este princípio, é possível concluir sobre a velocidade de avanço de um poluente com base no conhecimento simples de seu fator de retardo e da velocidade de avanço do solvente. Essas são as duas principais variáveis que condicionam a transferência de poluentes para o ambiente natural - desde que a transferência ocorra sob condições de equilíbrio químico, que o  $K_d$  implementado seja válido no ambiente natural e que outras variáveis para efeito (dispersão, fluxos preferenciais, carga de superfícies sólidas, pH, etc.) não interfere significativamente.

O modelo de convecção-dispersão também chamado CDE (COATS & SMITH, 1964) formaliza matematicamente o fluxo descrito. Para a condição particular de um meio poroso que não é deformável com um fluxo constante de água, o transporte de um soluto pode ser representado com a seguinte equação unidimensional:

$$R - \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (40)$$

onde  $C$  é a massa de soluto por volume de solução [ $M L^{-3}$ ];  $D$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmico [ $L^2 T^{-1}$ ];  $v$  é a velocidade média da água nos poros ( $v = q / \theta$ ,  $q$  é a densidade do fluxo de Darcy);  $z$  é a coordenada espacial [ $L$ ];  $t$  é hora [ $T$ ]; e  $R$  é o fator de retardo dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (41)$$

onde  $K_d$  [ $M L^{-3}$ ] é o coeficiente de distribuição linear do soluto ( $K_d = S / C$ ), representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida ( $C$ ) e a fase adsorvida ( $S$ );  $\theta$  é a umidade do volume [ $L^3 L^{-3}$ ]; e  $\rho_d$  é a massa seca aparente do solo [ $M L^{-3}$ ]. O termo  $K_d \rho_d / \theta = K_d\text{-adim}$  é a expressão de  $K_d$  adimensional.

### 3.9.12 Locais de sorção do modelo CDE-2

O modelo de convecção-dispersão pode ser usado de acordo com algumas variantes, levando em consideração, por exemplo, duas frações de água móvel e imóvel, ou dois tipos de locais de sorção dos solutos. Neste último, o modelo químico do não-equilíbrio, considera-se uma sorção instantânea em certos locais, enquanto a sorção nos demais locais é governada pela cinética de primeira ordem (Selim et al., 1976; Cameron & Klute, 1977). Na forma adimensional, o modelo que representa o desequilíbrio químico em dois locais de sorção é dado pelas equações 44 e 45:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} + \mu_1 C_1 = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (42)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (43)$$

Onde  $\beta$  é o coeficiente de partição,  $T$  é um tempo sem dimensão;  $Z$  a coordenada espacial adimensional;  $C_1$  e  $C_2$  das concentrações adimensionais do soluto nos dois locais de sorção (instantâneo ou cinético), respectivamente,  $R$  o fator de retardo;  $\omega$  o coeficiente de Damköler;  $P$  é o número de Péclet.  $\mu_1$  do coeficiente de consumo de primeira ordem.

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (44)$$

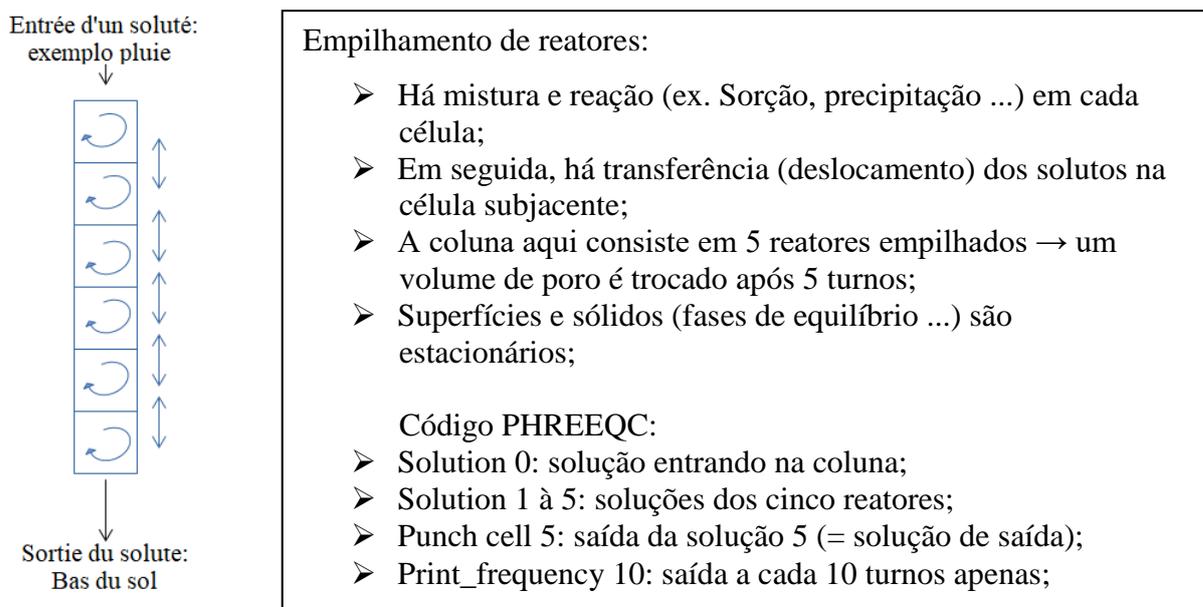
$$\omega = \frac{\alpha (1 - \beta) R L}{v} \quad (45)$$

Onde  $f$  é a fração de locais em equilíbrio;  $\alpha$  (T-1), a taxa cinética de primeira ordem para locais de não equilíbrio;  $L$ , é o comprimento da coluna [L];  $\theta$ , a umidade do volume [ $L^3 L^{-3}$ ]; e  $v$ , a velocidade do poro da fase móvel [ $L T^{-1}$ ].

No modelo de local de sorção CDE-2, a interação ocorre conceitualmente nos tipos de locais de sorção  $S1$  e  $S2$ .

O código geoquímico do PHREEQC permite a modelagem de uma transferência 1D por uma abordagem numérica, considerando uma coluna de corte do solo em  $n$  reatores empilhados individuais, com  $n = 1$  designando o estágio de entrada da solução na coluna. Em etapas de tempo definidas, os solutos e com a fração aquosa do soluto [ $A_{aq}$ ] são transferidos dos reatores  $n$  para os reatores  $n+1$  enquanto os sólidos e com [ $A_{ads}$ ] são mantidos no reator original. Após a transferência, há reequilíbrio imediato (condição de equilíbrio químico) dentro de cada célula da coluna, a última célula contém a solução de saída da coluna. As diferentes definições discutidas acima (sorção monometal-monossítio, monometal-multissítio, multimetal-multissítio) são implementadas na forma de reações químicas, permitindo paralelamente o cálculo da especiação tanto no reator descontínuo quanto na coluna de solo. A Figura 21 mostra esquematicamente a transferência reativa implementada no PHREEQC:

Figura 21. Esquema de detalhamento da transferência de soluto em Phreeqc



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

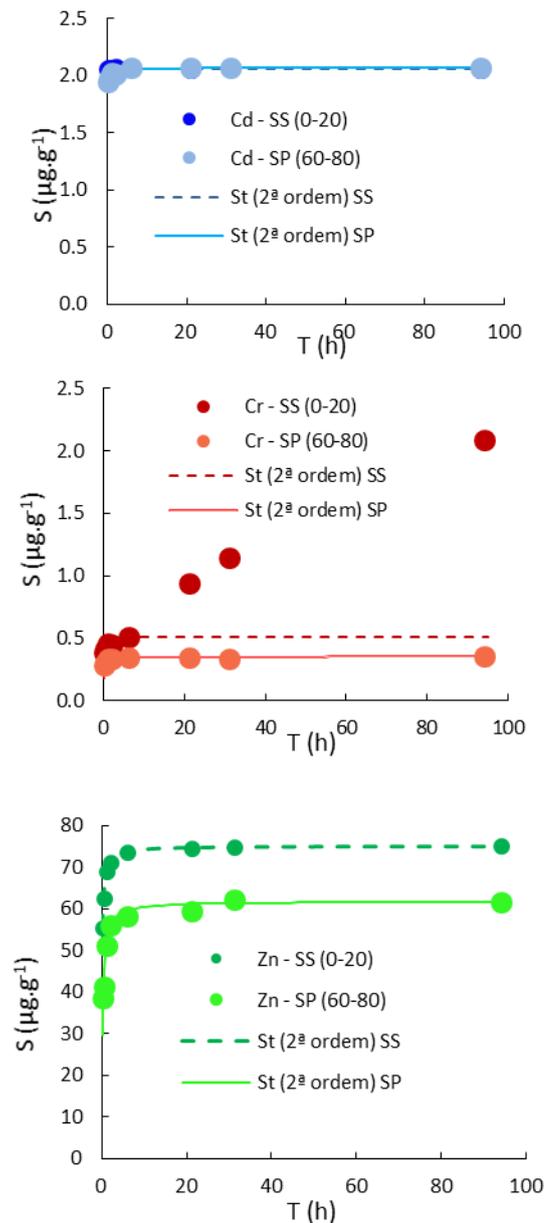
### 4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para estimar o tempo de adsorção de equilíbrio dos metais, os dois solos foram submetidos a ensaios de cinética de sorção em diferentes concentrações para os três metais (Figura 22). As concentrações iniciais foram de 0,69, 0,19 e 0,01 mmol.L<sup>-1</sup> para Zn, Cr e Cd, respectivamente. Os resultados cinéticos mostraram que nos dois solos, o equilíbrio de adsorção é bastante rápido, ocorrendo nas primeiras horas da cinética.

Podemos concluir que uma duração de 8 h é suficiente para que os experimentos de sorção alcancem o equilíbrio. No caso do Cr, no entanto, após o equilíbrio da sorção, um segundo mecanismo geoquímico foi observado no solo SS, o que levou à transferência contínua de Cr da solução do meio para a fase sólida, porque a concentração em o saldo (C<sub>eq</sub>) diminuiu continuamente após 4 dias. Esse resultado provavelmente está relacionado à mudança gradual na especiação do ânion Cr (VI), que gradualmente se transforma em um ânion pouco solúvel, tendendo a precipitar em suspensão.

A cinética foi ajustada com o modelo de segunda ordem. Para o solo SS, a adsorção máxima de Zn, Cr e Cd foi de 75,20, 0,52 e 1,0

Figura 22. Cinética de adsorção do Zn, Cr e Cd nos solos SS e SP. As linhas correspondem aos ajustes obtidos com um modelo de segunda ordem (Eq. 25)



Fonte: Assis, F.X., 2020.

$\text{g.kg}^{-1} \text{ h}^{-5}$  respectivamente, enquanto que no solo SP, as concentrações foram menores, apresentando adsorção de 61,72; 0,35 e 0,84  $\text{g.kg}^{-1} \text{ h}^{-5}$  para Zn, Cr e Cd respectivamente (Tabela 6).

O Cr foi pouco adsorvido no solo em comparação com outros metais. O solo SS apresentou reações de transformação. A maior adsorção foi para o Zn (75,18 e 61,72  $\text{g.kg}^{-1} \text{ h}^{-5}$  nos solos SS e SP, respectivamente), uma maior concentração de Zn, usada em testes cinéticos, resultou em uma maior adsorção e conseqüentemente saturação mais rápida dos locais de sorção. A menor adsorção foi para o solo SP, provavelmente devido a menor concentração de MO nessa camada.

Tabela 6. Parâmetros da cinética de adsorção de Zn, Cr e Cd, ajustado pelo modelo de 2ª ordem

Solo	Metais	2º ordem		
		$K_2$ - $\text{kg}^{-1} \text{ mgh}^{0.5}$ -	$S_{e2}$ -- $\text{g kg}^{-1} \text{ h}^{0.5}$ --	$R^2$
SS (0 - 20)	Zn	0,126	75,20	0,999
	Cr	17,58	0,52	0,998
	Cd	42	1,0	0,977
SP (60 - 80)	Zn	0,075	61,72	0,999
	Cr	14,43	0,35	0,999
	Cd	2,49	0,84	0,999

Fonte: Assis, F. X., 2020.

#### 4.1.1 Composição mineral e orgânica dos solos e reatividade associada

O solo SS tem uma textura arenosa e é rico em Matéria Orgânica (MO), enquanto o solo SP contém um pouco mais de argila, mas também classificado como solo arenoso, mas sua principal diferença em relação ao solo SS, é o menor conteúdo de MO (Tabela 3). Os difratogramas de raios X estão apresentados nas Figuras 23 e 24. A fração siltosa dos dois solos possui uma composição mineral encontrada convencionalmente para solos dominados por quartzo e feldspato. Surpreendentemente, a presença de anatase na fração de silte dos dois solos é constante (Figuras 23 e 24). A predominância de quartzo e feldspato deve estar ligada à natureza arenosa do solo. Essa predominância é compatível com o baixo grau de desenvolvimento pedogenético. Nas regiões tropicais, esses minerais evoluem para a formação de caulinita.

A fração argila so solo SS e SP apresenta principalmente caulinita, ilita, quartzo, feldspato e hematita. Uma mineralogia semelhante também foi encontrada em solos de Recife

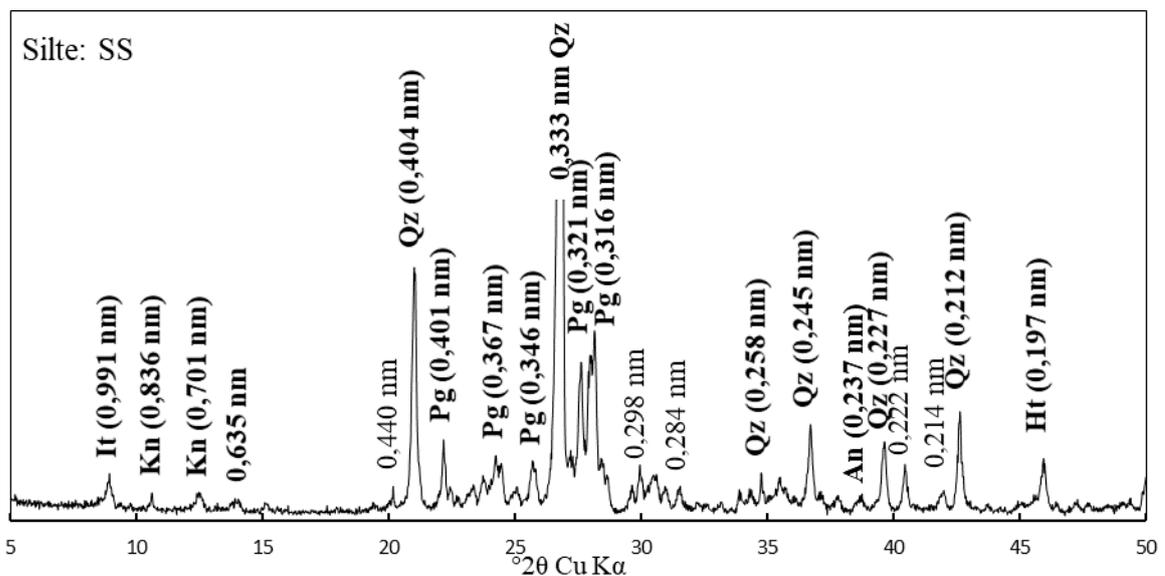
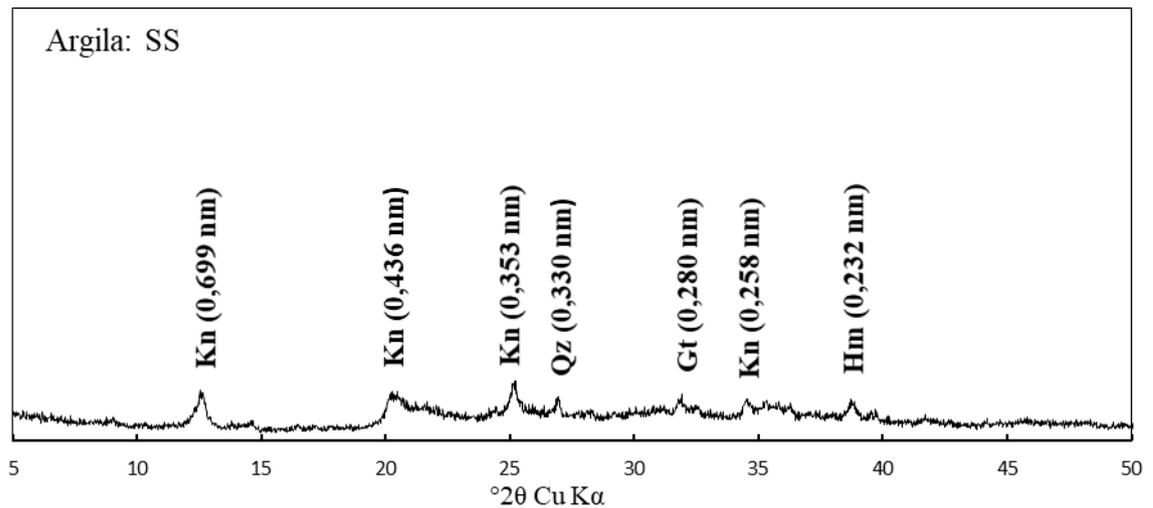
em trabalho desenvolvido por Carmo et al., (2013). Em solos arenosos pouco desenvolvidos, a caulinita é o principal constituinte do solo, resultante da neogênese desse mineral por alteração direta de feldspato e mica (DIXON, 1989). Sua formação é favorecida por chuvas intensas e boa drenagem. O processo de formação de caulinita a partir de micas pode induzir a presença de resíduos de fases minerais primárias e intermediárias (FANNING et al., 1989) como illita, identificados na fração siltosa dos dois solos e na fração argila do solo SP.

Os minerais reativos presentes nos solos são argilas, óxidos de ferro e manganês. Destas, as argilas costumam ser a única fase abundante o suficiente para ser detectada pelo método difratométrico. Os picos das argilas são bem desenvolvidos, podendo ser considerado um indicador de sua forte presença e da maior reatividade da fração mineral relação às outras fases. Em particular, a intensidade da fração argila (Illita e Caulinita) é mais evidente no solo SP do que no solo SS, o que sugere uma maior capacidade de sorção na argila do solo SP em comparação com o solo SS, assumindo a acessibilidade dos sítios de troca. De fato, as argilas caulinita e illita influenciam a sorção dos metais. De acordo com Melo et al., (1998), a caulinita possui um ponto de carga zero (PCZ) aproximadamente em pH 3 a 4, o que deve ser comparado ao pH de nossos solos próximo 6,5. Assim, os locais de superfície da caulinita são principalmente carregados negativamente. Isso promove a adsorção de íons positivos, em particular, de Zn (II) e Cd (II). Por outro lado, o íon cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) tem sua adsorção em argilas comprometida, devido a suas características aniônicas e a ausência de um potencial de quimissorção que pode contrabalançar os efeitos das cargas durante a sorção. Além disso, as argilas geralmente contribuem para a formação e estabilização dos agregados do solo e para a dinâmica da água no perfil (FONTES et al., 2001).

Os óxidos de Fe são constituintes altamente reativos e comuns em solos de regiões tropicais. Os solos tropicais podem concentrar essas fases de intemperismo em quantidades muito grandes, devido à resistência dos óxidos de ferro à dissolução em um meio oxidante. O fato de os óxidos de ferro bem cristalizados (Gt e Hm) serem detectáveis por raios-X, indicam uma forte presença de ferro nos solos, em conexão com sua natureza tropical. A presença de óxidos de ferro bem cristalizados pressupõe a presença de óxidos de ferro fracamente cristalizados (amorfo), que são muito mais reativos aos metais pesados, desde que microcristalinos. Mas esses óxidos não são visíveis nos raios X, devido sua natureza microcristalina. Eles formam áreas de coerência, isto é, corpos muito pequenos para difratar os raios X. Esse tamanho pequeno fornece uma alta densidade de sítios, elevando-os ao nível de componentes de sorção, importantes nos solos. O ponto de carga zero (PCZ) para óxidos de ferro, está entre pH 8 e 10 (McBRIDE, 1989). Isso dificulta efetivamente a sorção de

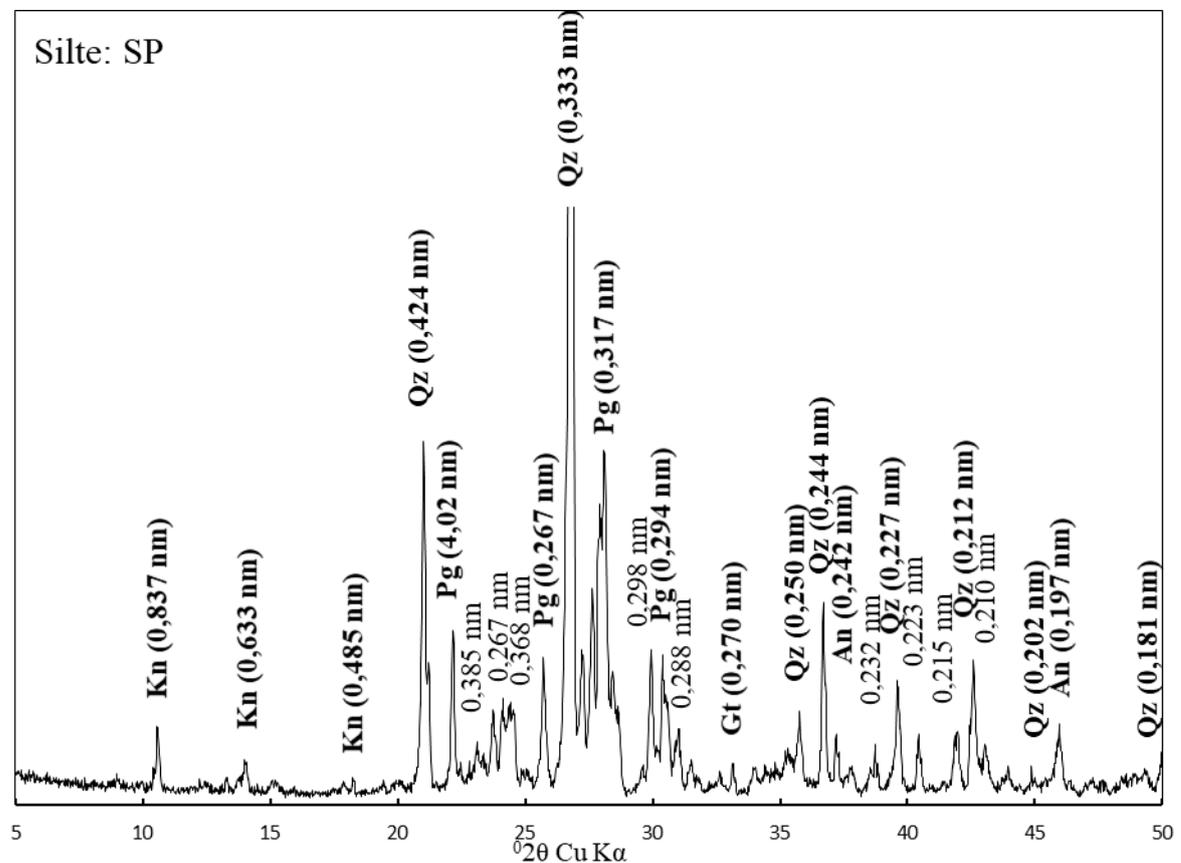
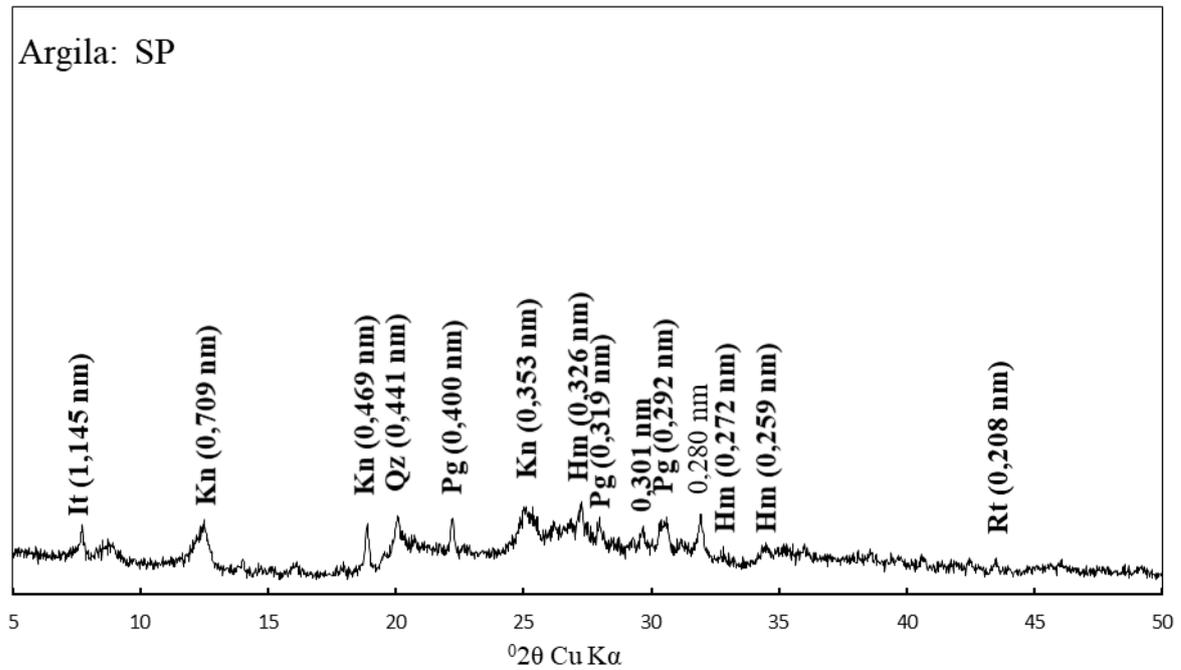
metais catiônicos, uma vez que eles são carregados positivamente no pH ambiental, como os grupos funcionais reativos na superfície desses óxidos. No entanto, a alta força de sorção do processo de quimissorção (complexação da superfície), que caracteriza os metais estudados, contrabalança esse efeito repelente. Esta é de fato a diferença entre quimissorção e fisissorção (por exemplo, troca catiônica), sendo o segundo processo uma consequência quase exclusiva da atração de cargas opostas. O íon cromato, que é esperado que seja adsorvido apenas pelo efeito de fisissorção, pode ser retido no solo pelo efeito de carga na esfera externa dos óxidos de ferro. Os óxidos de ferro são a priori o único local de sorção possível para o íon cromato, uma vez que esses óxidos são as únicas fases no solo.

Figura 23. Difratomogramas de raios X das frações argila e silte do solo SS. Ilita (It) Kaolinita (Kn); Quartzo (Qz); Goethita (Gt); Ilita (It); Feldspatos (Fd); Plagioclásio (Pg); Anatásio (An); Halita (Ht)



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Figura 24. Difratoformas de raios X das frações argila e silte do solo SP. Kaolinita (Kn); Quartzo (Qz); Goethita (Gt); Ilita (It); Feldspatos (Fd); Plagioclásio (Pg); Anatásio (An); Halita (Ht); Hematita (Hm)



Fonte: Assis, F. X., 2020.

## 4.2 ISOTERMAS DE SORÇÃO

### 4.2.1 Isotermas individuais de sorção de Zn, Cr e Cd em solos SS e SP

As isotermas de sorção dos metais individuais Zn, Cr e Cd dos dois solos são apresentadas na Figura 25. Os dados experimentais de cádmio e zinco, geram uma curva de concentração compatível com o teorema de Langmuir. Em baixa concentração, há um aumento conjunto nas concentrações aquosa e adsorvida dos dois metais, dando origem a um traço linear ou quase linear. Este campo é o da sorção, com uma concentração total de sítios livres elevada. Nesta área, a concentração da solução e a concentração adsorvida aumentam juntas. Existe até proporcionalidade entre essas concentrações na presença de uma única força de sorção, isto é, um  $K_d$  e um  $K_L$  único, chamado domínio linear de Langmuir. A curva do modelo sobreposto (linha sólida roxa) possui uma inclinação unitária. Os dados experimentais do solo SS se encaixam bem nessa linha. Portanto, devemos ser capazes de expressar esses dados experimentais por uma única constante Langmuir  $K_L$  ou mesmo um único coeficiente de partição  $K_d$ . Portanto, não há manifestação de sítios fortes nesta parte dos dados experimentais, o que pode ser surpreendente, dada a heterogeneidade dos sítios de sorção das fases orgânica e mineral existentes. No solo SP, observou-se uma ligeira mudança dos dados de Zn e Cd em baixa concentração em comparação com a linha unitária teórica, há uma diminuição na inclinação em baixa concentração. Dentro da estrutura do teorema de Langmuir, isso significa a presença de sítios de sorção fortes, mas de capacidade de sorção limitada. A mudança é significativa, tendo em vista das incertezas, mas não muito acentuada, o que indica um efeito bastante moderado de sítios fortes.

Em altas concentrações de Zn e Cd adicionados (íons secundários, adicionados ao meio para competir com as isotermas), há uma queda, isto é, achatamento da curva de sorção. Na estrutura do teorema de Langmuir, isso representa o domínio da saturação dos sítios de sorção de Zn e Cd. É sempre possível aumentar as concentrações aquosas, uma vez que está abaixo do limite de precipitação para as fases de hidróxido (dados não mostrados), mas a concentração adsorvida não ultrapassa esse limite, pois não há mais sítios de sorção acessível. Isso resulta no achatamento da isoterma de alta concentração. Nesta parte da curva, há uma diminuição nos valores de  $K_d$ , enquanto a constante  $K_L$  é sempre a mesma, pois para o teorema de Langmuir, e de maneira ainda mais geral, as constantes termodinâmicas químicas

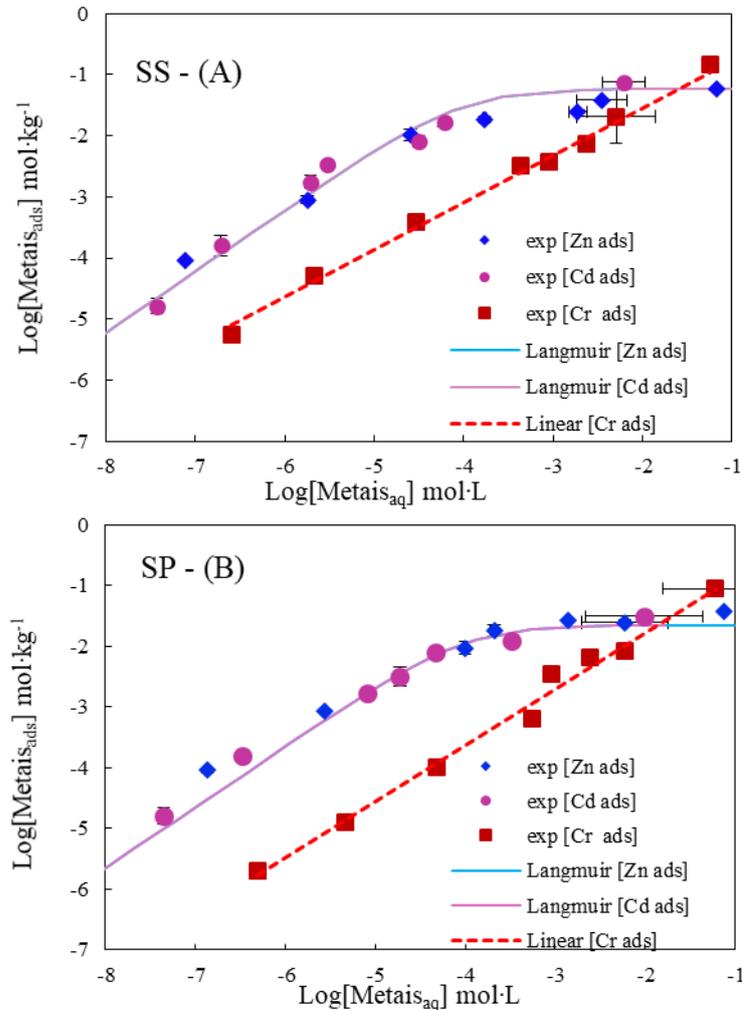
representam uma força de reação que não depende do grau de cobertura dos sítios reativos por metais. O nível do platô da isoterma, representa a concentração total de sítios disponíveis no solo para a sorção de Cd e Zn, ou seja, a "capacidade de sorção" máxima, também chamada concentração total de sítios [Stot]. Essa capacidade de sorção diretamente legível na Figura 25 é de cerca de  $10^{-1,2} = 0,06$  e  $10^{-1,6} = 0,025$  mol.kg<sup>-1</sup> para solos SS e SP, respectivamente.

Conforme assumido com os resultados das análises difratométricas e o conteúdo de ferro e COT, a capacidade de sorção do solo SS é maior que a do solo SP. A capacidade de sorção são razoáveis à luz da literatura. Milne et al., (2003) indica que a capacidade de sorção de ácidos húmicos é de 5,7 mol/kg, esse valor representa a capacidade máxima de sorção que pode ser alcançada em um solo hipotético, constituído exclusivamente por matéria orgânica reativa. Podemos considerar normal, que um solo contendo matéria orgânica na escala percentual, possua capacidades de sorção cerca de duas ordens de magnitude (por exemplo, ~ cem vezes) mais baixas, tendo em vista o fato de que a matéria orgânica geralmente representa a reatividade dominante dos solos. Mais concretamente, a capacidade de sorção de um solo em um reator descontínuo é geralmente da ordem de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  mol.kg<sup>-1</sup>, portanto, os dois solos se enquadram nessa faixa.

Observou-se nas isotermas que as curvas de sorção para Zn e Cd se sobrepõem tanto na parte linear quanto na parte não linear (porção superior da isoterma marcada pelo achatamento da curva). A superposição na parte não linear significa que os dois íons Cd (II) e Zn (II), provavelmente ocupam os mesmos sítios de sorção do solo. Isso é esperado, dado o conhecimento da quimissorção desses dois elementos (Stumm e Schindler, 1987). Isso também significa que eles competirão pela ocupação desses sítios quando forem montados no mesmo reator.

A superposição das duas curvas na parte linear (isto é, a parte inferior da isoterma) é mais surpreendente. Significa, em conjunto com a capacidade de sorção igual nos dois metais, que a força de sorção de Zn (II) e Cd (II) é igual, e isso em ambos os solos, dentro dos limites da incerteza experimental, não era esperado. Presumivelmente, obteve-se na modelagem uma constante Langmuir igual para a sorção de Cd e Zn em cada um dos dois solos.

Figura 25. Isotermas em co-variação (IsCov) individuais de Zn, Cd e Cr em solos SS (A) e SP (B). Os dados correspondem a média de triplicatas e as barras de erro correspondem ao desvio padrão calculado com essas triplicatas



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Assim, a adsorção individual de Zn (II) e Cd (II) mostra fortes semelhanças, o que não é o caso do íon cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Podemos ver na Figura 25 que existe uma sorção linear do íon cromato, mas que a sorção é relativamente fraca. Em uma concentração aquosa de Zn, Cd e Cr, a variação do Cr adsorvido é de aproximadamente 1 a 1,5 ordens de grandeza, menor do que os adsorvidos de Zn e Cd. No solo SS, a inclinação  $\Delta [\text{Cr}_{\text{ads}}]/\Delta [\text{Cr}_{\text{aq}}]$  experimental parece menor que 1, para ver a comparação com a curva do modelo ajustada nos dados Zn e Cd. No solo SP, a inclinação parece mais próxima de 1.

O mais interessante é que não há tendência de saturação do íon cromato, não parece haver um platô de saturação ou, pelo menos, este estaria localizado acima do platô de Zn e Cd, em concentrações não atingidas experimentalmente. Foi proposto duas interpretações desse resultado. (1) dentro da estrutura do teorema de Langmuir, isso poderia significar que o cromo é adsorvido em locais diferentes, provavelmente não complexantes, e que a concentração total desses sítios seria superior à densidade dos sítios que receberam Cd e Zn; (2) a baixa força de sorção do íon cromato é conhecida e foi estudada muitas vezes. Até os anos 2000, esse ânion era usado como rastreador de águas superficiais e subterrâneas.

Essa fraca tendência à sorção é adicionada a sua sensibilidade redox: o íon é muito móvel no estado de oxidação do Cr (VI), portanto na forma de íon cromato ou dicromato, e inversamente muito imóvel no estado reduzido (Cr III), ele forma sólidos insolúveis, na forma, por exemplo, de cromita  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sabe-se que a taxa de redução depende de fatores químicos, como a concentração de ferro. Não podemos, portanto, excluir que durante o equilíbrio da sorção tenha ocorrido uma redução do íon cromato, que teria sido produzido e sendo assim, teríamos uma cinética de redução, interpretada como um processo de sorção em equilíbrio. Não descartamos nenhuma das suposições.

Os valores de  $K_d$  de Zn e Cd na parte linear das isotermas, determinados por ajuste, são 600 e 225 ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) para os solos SS e SP, respectivamente. O  $K_d$  do Cromo é mais baixo. Valores variam entre 0,78 e 0,905 ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) nos dois solos.

#### 4.2.1.1 Modelagem

A modelagem de Langmuir foi realizada no PhreeqC com o modelo de Langmuir - um sítio, dois metais, já apresentados. O solo é assim representado por um único sítio de sorção com uma afinidade única para os dois metais. Não foi considerada a presença de uma concentração reconhecidamente baixa, mas significativa, de sítios de sorção fortes encontrados no solo SP. O Cr não é considerado nesta modelagem, porque não é sensível à presença dos outros dois metais. Em qualquer caso, a modelagem Langmuir de Cr não é possível, uma vez que não há fase de platô na isoterma que permita determinar o valor  $Stot$  específico do Cr.

As constantes foram ajustadas "manualmente", para melhor representar os dados pelo modelo. As concentrações totais ajustadas no local [ $Stot$ ] são  $0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $= 0,06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) e  $0,0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $0,0225 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) para o solo SS e SP, respectivamente. Os dados de Zn e Cd, nos dois solos, podem ser representados pela mesma constante  $K_L = K_{Cd} = K_{Zn} = 104$

que, portanto, se aplica aos dois metais e aos dois solos. As isotermas Zn e Cd na Figura 25 são apresentadas com essa configuração de Langmuir. Portanto, é possível explicar todos os dados (Cd e Zn) das isotermas por uma única constante de Langmuir, associada a uma concentração total de sítios específicos, sendo o único valor diferente entre os solos.

Este resultado pode ser considerado razoável, visto que, que não se espera obter tipos muito diferentes de sítios de sorção entre os dois solos. Sabe-se que a matéria orgânica representa um ativo significativo de reatividade para os solos, portanto, espera-se que reatividades semelhantes para matéria orgânica tenham atingido um grau de maturação semelhante (Spadini et al., 2018). A principal diferença na reatividade, reside, portanto, na densidade de sítios de sorção, que varia entre os dois solos e que condiciona diferentes valores de  $K_d$ .

Sítios fortes de sorção de metal aparecem no solo SP, e parecem menos presentes no solo SS. Esses sítios fortes não são considerados pelo modelo 'dois metais - um sítio'. O solo SP é caracterizado por uma concentração significativamente menor de MO, portanto, uma contribuição relativa indubitavelmente mais forte dos sítios minerais, em comparação com o solo SS.

As fases minerais, portanto, talvez desenvolvam locais fortes com baixas taxas de cobertura que não aparecem no solo SS, devido à predominância de MO, em termos de reatividade aos metais. Para o Cr, não houve ajuste constante de Langmuir porque o valor da capacidade de sorção não é acessível experimentalmente: não há platô na isoterma de sorção. A definição impossível de uma concentração total de locais de sorção para Cr torna impossível calcular uma constante de Langmuir para esse íon. Como lembrete, a isoterma linear do Cr, cruza o platô das isotermas de Cd e Zn, que podem ser interpretadas como caracterizando um processo contínuo de transformação ou sorção em outros locais.

A fraca sorção do íon cromato o coloca entre os metais mais móveis, portanto, como um metal com grande potencial de contaminação de aquíferos comparado ao Zn e ao Cd (pelo menos em ambientes onde não há redução possível em Cr insolúvel (III)).

#### **4.2.2 Sorção competitiva de metais em concentrações variáveis (IsCov)**

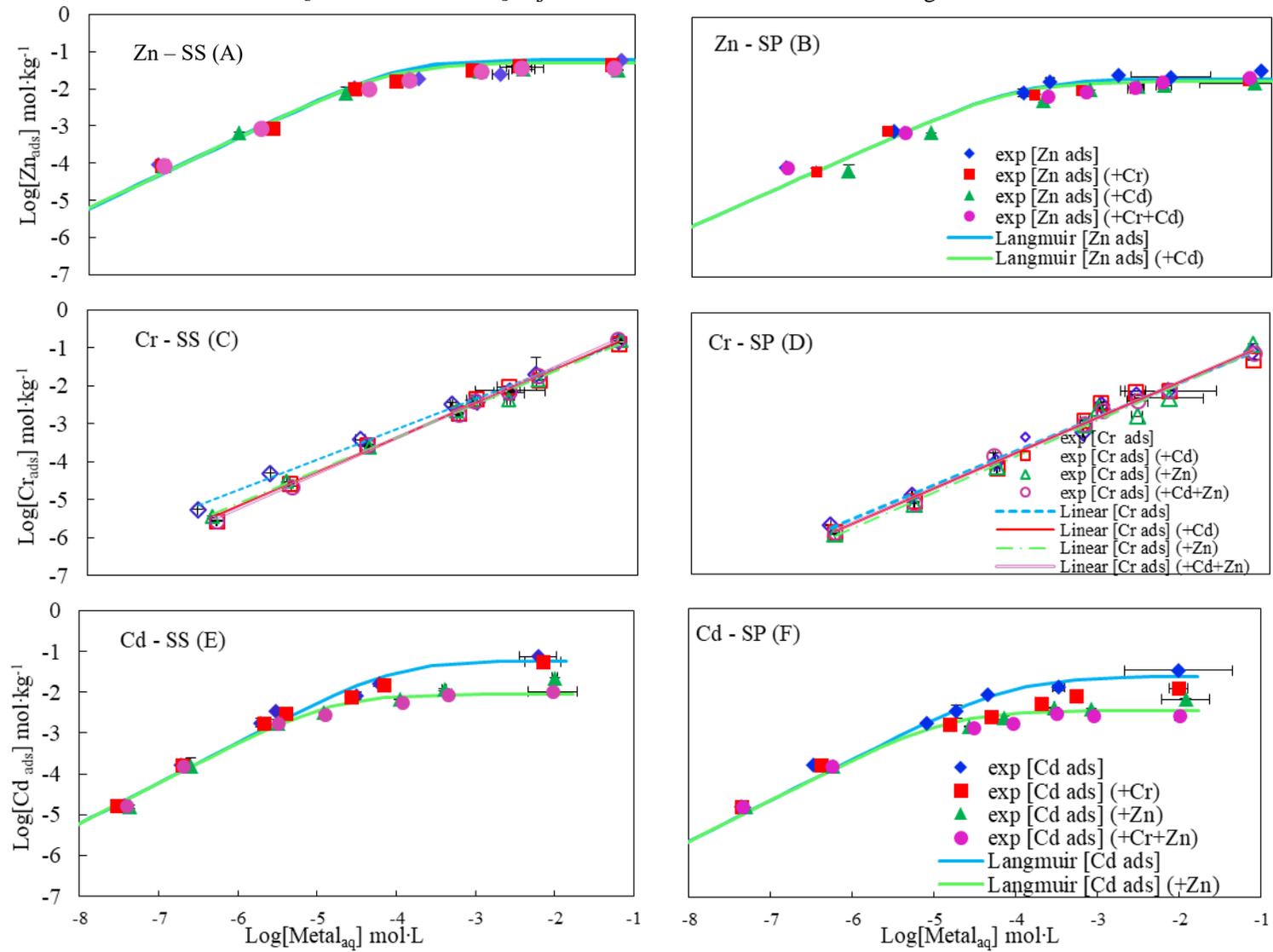
A Figura 26 mostra as isotermas IsCov de Zinco nos solos SS (Figura 26A) e SP (26B), Cromo (Figura 26C, D) e Cádmiio (Figura 26E, F). Como já informado, as isotermas IsCov são aquelas em que as concentrações de dois ou três metais na co-presença (Zn, Cd, Cr) aumentam paralelamente nas isotermas, portanto com uma proporção constante, quando há

mais de um metal. Cada figura apresenta uma série de isotermas. Por exemplo, a Figura 26A apresenta as quatro isotermas experimentais IsCov de zinco: Zn sozinho, Zn e Cd, Zn e Cr e Zn e Cd e Cr.

Assim, para cada solo, 12 isotermas diferentes são apresentadas na Figura 25, isto é, 4 isotermas x 3 metais, todas em triplicata, cuja média é mostrada nas figuras. Essas isotermas são o resultado de um número total de seis experimentos isotérmicos. O número de experimentos isotérmicos é menor que o número de isotermas representados, porque os experimentos de sorção binária e ternária produzem várias isotermas por experimento.

Por exemplo, o experimento de sorção ternária (Zn + Cd + Cr) produziu três isotermas, uma para cada metal (as isotermas individuais, isto é, sem copresença de outro metal, foram retiradas da Figura 25 para comparação).

Figura 26. Isotermas de adsorção de Zn, Cr e Cd em solos SS e SP, sob condições de sorção individual, sorção competitiva binária e ternária ([Me1 + Me2] ou [Me1 + Me2 + Me3]). Ajustes com os modelos lineares ou Langmuir



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Tabela 7. Distribuição e coeficientes das isotermas de Langmuir dos metais pesados, sequência e afinidade

Metais	Isoterma linear			Isoterma de Langmuir	
	$K_d$ -L.kg <sup>-1</sup> -	Kd (adim)	R <sup>2</sup>	$K_L$ (10 <sup>2</sup> ) L.kg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Solo Superficial					
<b>Zn</b>	<b>600</b>	<b>40,0</b>	<b>0,999</b>	<b>100</b>	<b>0,993</b>
Zn[+ Cr]			0,999		0,991
Zn[+Cd]	600	40,0	0,998	100	0,994
Zn[+Cd+Cr]			0,998		0,994
<b>Cr</b>	<b>0,773</b>	-	<b>0,993</b>	-	
Cr[+ Zn]	0,828	-	0,990	-	
Cr[+Cd]	0,832	-	0,988	-	
Cr[+Zn+Cd]	0,837	-	0,986	-	
<b>Cd</b>	<b>600</b>	<b>40,0</b>	<b>0,966</b>	<b>100</b>	<b>0,998</b>
Cd[+ Cr]			0,998		0,997
Cd[+Zn]	600	40,0	0,903	100	0,944
Cd[+Zn+Cr]			0,842		0,956
Solo de Profundidade					
<b>Zn</b>	<b>225,01</b>	<b>15,0</b>	<b>0,996</b>	<b>100</b>	<b>0,978</b>
Zn[+ Cr]			0,994		0,964
Zn[+Cd]	225,01	15,0	0,999	100	0,998
Zn[+Cd+Cr]			0,994		0,952
<b>Cr</b>	<b>0,905</b>	-	<b>0,988</b>	-	
Cr[+ Zn]	0,920	-	0,994	-	
Cr[+Cd]	0,920	-	0,980	-	
Cr[+Zn+Cd]	0,945	-	0,980	-	
<b>Cd</b>	<b>225,01</b>	<b>15,00</b>	<b>0,990</b>	<b>100</b>	<b>0,955</b>
Cd[+ Cr]			0,90		0,987
Cd[+Zn]	225,01	15,00	0,994	100	0,910
Cd[+Zn+Cr]			0,801		0,934
Classificação de afinidade isotérmica linear: Zn > Cd > Cr [SS] > Zn > Cd > Cr [SP]					
Classificação de afinidade entre metais e solos					
Zn - Zn <sup>SS</sup> > Zn <sup>SP</sup> - Zn[+ Cr] <sup>SS</sup> > Zn[+ Cr] <sup>SP</sup> - Zn[+Cd] <sup>SS</sup> > Zn[+Cd] <sup>SP</sup> - Zn[Cd+Cr] <sup>SS</sup> > Zn[Cd+Cr] <sup>SP</sup>					
Cr - Cr <sup>SS</sup> > Cr <sup>SP</sup> - Cr[+ Zn] <sup>SS</sup> > Cr[+ Zn] <sup>SP</sup> - Cr[+Cd] <sup>SS</sup> > Cr[+Cd] <sup>SP</sup> - Cr[+Zn+Cd] <sup>SS</sup> > Cr[+Zn+Cd] <sup>SP</sup>					
Cd - Cd <sup>SS</sup> > Cd <sup>SP</sup> - Cd[+ Zn] <sup>SS</sup> > Cd[+ Zn] <sup>SP</sup> - Cd[+Cr] <sup>SS</sup> > Cd[+Cr] <sup>SP</sup> Cd[+Zn+Cr] <sup>SS</sup> > Cd[+Zn+Cr] <sup>SP</sup>					

Fonte: Assis, F. X., 2020.

SS: Solo Superficial; SP: Solo de Profundidade

#### 4.2.2.1 Caso do zinco

No geral, a situação é bem diferente para o íon Cd. Nos dois solos (Figuras 26E e 26F), as 4 isotermas de Cd se sobrepõem a baixas concentrações, isto é, na parte linear, com ou sem metais concorrentes. Assim como o zinco, isso indica a provável falta de concorrência entre os metais. Pelo contrário, perto da saturação dos locais (fase de platô), há uma separação

clara das isotermas de Cd, sozinhas e em concorrência. O  $[Cd_{ads}]$  é sempre significativamente maior quando o Cd está sozinho em comparação com situações de competição com Zn (isotermas de Cd-Zn e Cd-Zn-Cr). A diferença na concentração de Cd adsorvido atinge um fator próximo a 10 na fase de platô. A tendência é claramente visível para os dois solos (Figuras 26E e 26F). Os dados indicam, portanto, que há um efeito competitivo do zinco no cádmio com uma alta taxa de cobertura dos sítios complexos. A diminuição na concentração de Cd adsorvido na presença de zinco é significativa. De fato, uma unidade de log significa uma redução de aproximadamente 90% do Cd adsorvido. Isso está indubitavelmente ligado à maior concentração de Zn presente no meio, que desloca os íons de Zn para ocupar preferencialmente sítios reativos do solo. O efeito do Cr na adsorção de Cd é menos importante, ou mesmo nulo no caso do solo SS, uma vez que a isoterma de Cd-Cr se une à do Cd-Zn na fase de platô (Figura 26E). No solo SP, a isoterma de Cd com Cr é intermediária entre a de Cd individual e a de Zn (Figura 26E), indicando um poder competitivo muito menor que o zinco. Conclui-se que existe um claro efeito competitivo do zinco para o Cd, em ambos os solos, e um efeito muito mais fraco do Cr no Cd, apenas no solo SP.

#### 4.2.2.2 Caso do cádmio

No geral, a situação é bem diferente para o íon Cd. Nos dois solos (Figuras 26E e 26F), as 4 isotermas de Cd se sobrepõem a baixas concentrações, isto é, na parte linear, com ou sem metais concorrentes. Assim como o zinco, isso indica a provável falta de concorrência entre os metais. Pelo contrário, perto da saturação dos locais (fase de platô), há uma separação clara das isotermas de Cd, sem concorrência e com a concorrência. O  $[Cd_{ads}]$  é sempre significativamente maior quando o Cd está sozinho em comparação com situações de competição com Zn (isotermas de Cd-Zn e Cd-Zn-Cr). A diferença na concentração de Cd adsorvido atinge um fator próximo a 10 na fase de platô. A tendência é claramente visível para os dois solos (Figuras 26E e 26F). Os dados indicam, portanto, que há um efeito competitivo do Zn sobre o Cd, com uma alta taxa de cobertura de sítios complexos; a diminuição na concentração de Cd adsorvido na presença de Zn é significativa. De fato, um fator de 10 na escala logarítmica significa uma redução de aproximadamente 90% do Cd adsorvido. Isso está indubitavelmente ligado à maior concentração de Zn no meio, que empurra os átomos de Zn para ocupar preferencialmente locais reativos do solo. O efeito do Cr na adsorção do Cd é menos importante, ou mesmo nulo no caso do solo SS, uma vez que a isoterma de Cd-Cr se une à de Cd-Zn na fase de platô (Figura 26E). No solo SP, a isoterma de Cd com Cr é

intermediária entre a de Cd sozinha e a de Zn (Figura 26F), indicando um poder competitivo muito menor que o Zn. Concluímos que existe um claro efeito da competição do Zn (fator de aproximadamente 5) sobre o Cd nos dois solos, e um efeito (de aproximadamente 2) de Cr sobre o Cd, apenas no solo SP. Quanto ao Zn, observamos uma clara diferença na reatividade entre os dois solos para o Cd, de acordo com os maiores teores nas fases reativas da MO, argilas e óxidos de ferro, no solo SS, comparado ao solo SP.

#### 4.2.2.3 Caso do Cromo

As isotermas do Cr parecem pouco afetadas pela presença dos outros dois metais. De fato, não há variação significativa das isotermas de Cr nos dois solos (Figuras 26C e 26D), exceto o cromo isolado no solo SS, que é significativamente mais adsorvido em baixa taxa de cobertura do que na presença de Zn. Assim, à uma taxa de cobertura elevada, onde se espera um efeito máximo de concorrência, uma vez que o número de locais restantes é limitado, o Cr não reage à presença de Zn ou Cd em solução. Esse comportamento corrobora fortemente com a suposição já feita, de que os sítios de sorção de Cr não são os mesmos que adsorvem o Cd e Zn.

#### 4.2.2.4 Modelagem

O modelo de Langmuir já apresentado para isotermas de sorção individual ( $[Stot]_{SS} = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ),  $[Stot]_{SP} = 0,0225 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $K_{Cd} = K_{Zn} = 104$ ) foi aplicado as isotermas IS<sub>Cov</sub> sem qualquer modificação. O modelo de Langmuir assim definido, representado na forma de linhas nas figuras 26A, B, E, F, reproduz facilmente os dados experimentais de Zn e Cd. Em baixas taxas de cobertura (baixa concentração), em todos os casos há identidade de concentrações de metais adsorvidos e aquosos, como observado experimentalmente. Enquanto em altas taxas de cobertura apenas o Cd vê sua concentração adsorvida reduzida em uma situação de competição com o Zn, sempre como observado experimentalmente. O modelo, portanto, reproduz bem os dados de Zn e Cd (Figuras 25A, B, E, F), tanto qualitativa quanto quantitativamente, com um número mínimo de parâmetros ajustáveis. Os dados de Cr foram modelados por uma regressão linear simples (nenhum modelo Langmuir é possível para esses dados).

Ainda há uma explicação para os efeitos de concorrência e modelados e, em particular (i) a razão da existência de um efeito da concorrência específico para o Cd com uma alta taxa de cobertura e (ii) a razão da falta de concorrência a baixas taxas de cobertura. Para o ponto (ii), a explicação é simples, pois pode-se supor que, a baixas taxas de cobertura, os sítios de sorção de Cd e Zn disponíveis são muito abundantes, tornando possível um efeito possível da competição entre metais não detectáveis com as ferramentas analíticas usadas. Conceitualmente, isso pode ser explicado fazendo uma analogia ao estacionamento de um carro em um estacionamento de supermercado. No caso de um estacionamento quase vazio (baixa taxa de cobertura), a presença de poucos carros estacionados não perturbam o estacionamento (aqui a sorção) do carro (aqui o íon metálico). Portanto, não existe concorrência real entre carros com baixa taxa de ocupação no estacionamento, da mesma maneira que não há efeito de competição de Zn e Cd em uma superfície, onde os locais de sorção são abundantes. Por outro lado, com uma alta taxa de cobertura de sítios por íons concorrentes (ou vagas de estacionamento de carros), torna-se obviamente mais difícil encontrar um local para um íon em um sítio ou para um carro no local, (estacionamento). Nesse caso, o carro tende a permanecer em movimento 'na estrada' ou o íon tende a permanecer em solução, respectivamente uma vez que a maioria dos sítios de sorção já estão ocupados. A maioria dos parques de estacionamento são ocupados por carros verdes (zinco) por efeito numérico simples. De fato, a maioria dos sítios de sorção, são ocupados por zinco, dando a impressão de que esse cátion não sofre efeito competitivo. Na realidade, na escala microscópica de íons (ou carros) a competição entre carros verdes e amarelos (íons Zn e Cd) é a mesma, mas apenas a observação da isoterma do íon minoritário (Cd) revela a competição. Em uma situação de estacionamento completo (saturação do sítio de sorção), a proporção de estacionamento é ocupada proporcionalmente aos carros verdes e amarelos que procuram estacionamento ( $[Znaq] / [Cdaq]$ ) devido aos esforços idênticos feitos pelos motoristas no estacionamento ( $K_L$  constante igual a Zn e Cd). Em uma escala logarítmica, há a impressão de uma forte depreciação do Cd e de uma depreciação fraca, se não invisível dentro dos limites das incertezas experimentais, para o Zn. Como já foi dito, essas observações de ocupação desigual entre Zn e Cd correspondem a uma competição na realidade idêntica entre os íons Zn e Cd pela ocupação dos sítios de sorção. Em resumo, existe concorrência apenas com uma alta taxa de saturação, a ocupação resultante dos locais entre Zn e Cd é principalmente um efeito vinculado ao número de íons concorrentes presentes. A ocupação do local deve ser ajustada se essas constantes de sorção forem diferentes entre os dois metais. Além disso, surpreendentemente, parece que os íons Cd e Zn se associam a uma força de reação única na

superfície do solo, independentemente da taxa de ocupação dos locais (sem efeitos de locais fortes *versus* locais fracos, especialmente para o solo SS), a modelagem é robusta, tendo em vista o pequeno número de parâmetros ajustados. O modelo explica claramente os conceitos relacionados a concorrência, já mencionados.

### 4.2.3 Isotermas de sorção competitivas de metais em concentrações fixas de mistura (IsFix)

Para testar e fortalecer a modelagem e a base explicativa dos processos de competição mencionados, realizamos uma terceira série de isotermas chamada 'IsFix'. As isotermas IsFix designam as misturas isotérmicas de metais onde há um aumento na concentração do íon principal (por exemplo, Zn (II)) enquanto o chamado cátion secundário (por exemplo, Cd (II)) é adicionado a uma concentração fixa, em todos os pontos das isotermas do íon principal. Assim, existem várias isotermas de um determinado metal com concentrações variáveis do íon principal (por exemplo, zinco), mas cada vez com uma concentração idêntica para todos os pontos da isoterma do íon secundário (por exemplo, Cd (II)).

Tabela 8. Coeficientes de distribuição metálica das isotermas lineares e classificação de sequência de afinidade

Isoterma linear			Sequência de afinidade: isoterma linear	
Metais	$K_d$	$R^2$	$K_d$ adim	
Mol.L <sup>-1</sup>	-L kg <sup>-1</sup> -	-	-	
Solo Superficial				
<b>Cd</b>	<b>600,07</b>	<b>0,986</b>	<b>40</b>	
Cd [+Zn] – 0,06	591,02	0,999	39,4	<b>Cd</b> ≈ Cd [+Zn 0,06] > Cd [+Zn 0,61]
Cd [+Zn] – 0,61	511,09	0,999	34,1	>> Cd [+Zn 6,12] > Cd [+Zn 61,18]
Cd [+Zn] – 6,12	25,33	0,999	1,7	
Cd [+Zn] – 61,18	1,05	0,998	0,07	
<b>Zn</b>	<b>600,07</b>	<b>0,999</b>	<b>40</b>	
Zn [+Cd] – 0,01	598,41	0,999	39,9	<b>Zn</b> ≈ Zn[+Cd 0,01] > Zn[+Cd 0,11] >
Zn [+Cd] – 0,11	584,39	0,997	39,0	Zn[+Cd 1,07] >> Zn[+Cd 10,68]
Zn [+Cd] – 1,07	444,73	0,996	29,0	
Zn [+Cd] – 10,68	8,75	0,996	0,58	
Solo de Profundidade				
<b>Cd</b>	<b>225,01</b>	<b>0,995</b>	<b>15</b>	
Cd [+Zn] – 0,06	216,47	0,987	<b>14,4</b>	<b>Cd</b> > Cd [+Zn 0,06] > Cd [+Zn 0,61]

Cd [+Zn] – 0,61	142,20	0,992	9,5	>> Cd [+Zn 6,12] > Cd [+Zn 61,18]
Cd [+Zn] – 6,12	4,76	0,972	0,32	
Cd [+Zn] – 61,1	0,38	0,962	0,03	
<b>Zn</b>	<b>225,01</b>	<b>0,992</b>	<b>15,0</b>	
Zn [+Cd] – 0,01	223,51	0,981	<b>15,0</b>	<b>Zn</b> ≈ Zn[+Cd 0,01] > Zn[+Cd 0,11] >
Zn [+Cd] – 0,11	210,00	0,974	14,0	Zn[+Cd 1,07] >> Zn[+Cd 10,68]
Zn [+Cd] – 1,07	87,90	0,988	6,90	
Zn [+Cd] – 10,6	2,41	0,999	0,16	

Fonte: Assis, F. X., 2020.

Adim.: adimensional.

Para o Zn, íon principal, 4 isotermas foram medidas na presença de 0,0107, 0,107, 1,07 ou 10,7 mmol.L<sup>-1</sup> de Cd adicionado em todos os pontos que constituem as isotermas em cada solo. Para o Cd, quatro isotermas de sorção de Cd nos dois solos foram medidas na presença de concentrações fixas de Zn em concentrações de 0,0612; 0,612; 6,12 e 61,18 mm.L<sup>-1</sup>. Assim, para cada solo, foram determinadas 8 isotermas de sorção diferentes, ou seja, 4 condições x 2 metais, todos em triplicatas, cuja média está representada nas figuras 27A, B para o Zn, como íon principal, para os dois solos SS (A) e SP (B) e 28A, B, para o Cd, como íon principal, respectivamente (mais a condição de Zn ou Cd sozinho para comparação). As figuras 27C, D e 28C, D mostram as isotermas do íon secundário.

Tabela 9. Coeficiente de distribuição das isotermas de Langmuir, sequência de afinidade e classificação de adsorção

Isoterma de Langmuir			Sequência de afinidade
Metal	K <sub>L</sub> (E10 <sup>2</sup> )-L.kg <sup>-1</sup> -	R <sup>2</sup> -	- -
Solo Superficial			
<b>Cd</b>	<b>100</b>	<b>0,998</b>	
Cd [+Zn] – 0,06	100	0,999	<b>Cd</b> ≈ Cd [+Zn 0,06] > Cd [+Zn 0,61] >
Cd [+Zn] – 0,61	100	0,999	Cd [+Zn 6,12] >> Cd [+Zn 61,18]
Cd [+Zn] – 6,12	100	0,998	
Cd [+Zn] – 61,1	100	0,999	
<b>Zn</b>	<b>100</b>	<b>0,989</b>	
Zn [+Cd] – 0,01	100	0,982	<b>Zn</b> ≈ Zn[+Cd 0,01] ≈ Zn[+Cd 0,11] >
Zn [+Cd] – 0,11	100	0,980	Zn[+Cd 1,07] >> Zn[+Cd 10,68]
Zn [+Cd] – 1,07	100	0,987	
Zn [+Cd] – 10,6	100	0,994	

Solo de Profundidade		
<b>Cd</b>	<b>100</b>	<b>0,994</b>
Cd [+Zn] – 0,0€	100	0,952 <b>Cd</b> $\approx$ Cd [+Zn 0,06] > Cd [+Zn 0,61] >
Cd [+Zn] – 0,61	100	0,960 Cd [+Zn 6,12] >> Cd [+Zn 61,18]
Cd [+Zn] – 6,12	100	0,960
Cd [+Zn] – 61,1	100	0,970
<b>Zn</b>	<b>100</b>	<b>0,995</b>
Zn [+Cd] – 0,01	100	0,997 <b>Zn</b> $\approx$ Zn[+Cd 0,01] $\approx$ Zn[+Cd 0,11] >
Zn [+Cd] – 0,11	100	0,996 Zn[+Cd 1,07] >> Zn[+Cd 10,68]
Zn [+Cd] – 1,07	100	0,995
Zn [+Cd] – 10,€	100	0,996

Fonte: Assis, F. X., 2020.

#### 4.2.3.1 Caso do zinco

A Figura 27A mostra que no solo SS, as duas isotermas de zinco obtidas na presença de uma baixa concentração de Cd (0,0107 e 0,107 mmol.L<sup>-1</sup> não são significativamente diferentes da isoterma de Zn sem competição. Presumivelmente, a concentração de Cd adsorvido é muito baixo em comparação com a concentração total de sítios disponíveis para sorção de Zn, como mostrado na Figura 25, nas isotermas dos dois metais em covariação (IsCov). O comportamento é diferente para a adsorção na presença de altas concentrações de Cd (1,07 e 10,7 mmol.L<sup>-1</sup>). De fato, a parte linear dessas isotermas, em comparação com Zn, é deslocada para baixo, indicando um forte efeito de competição do cádmio por locais de retenção de Zn. No caso da concentração de Cd, como íon competidor, a 10,7 mM, a adsorção de Zn é reduzida em 1,7 ordens de magnitude aproximadamente, ou quase 98%, na parte linear desta isoterma, em comparação com as isotermas sem Zn (íon competidor). No solo SP, observa-se uma adsorção global reduzida, em conexão com a menor reatividade deste solo em relação aos metais em comparação com o solo SS. Com relação ao processo de sorção competitiva, os resultados são muito semelhantes aos do solo SS, com uma redução significativa na adsorção de Zn (redução de 98% em toda a isoterma) na presença das maiores concentrações de Cd (Figura 27B). Isso confirma, portanto, que a razão de concentração inicial entre o metal principal e o metal secundário (competidor) controla o mecanismo de sorção competitivo entre Zn e Cd.

#### 4.2.3.2 Caso do cádmio

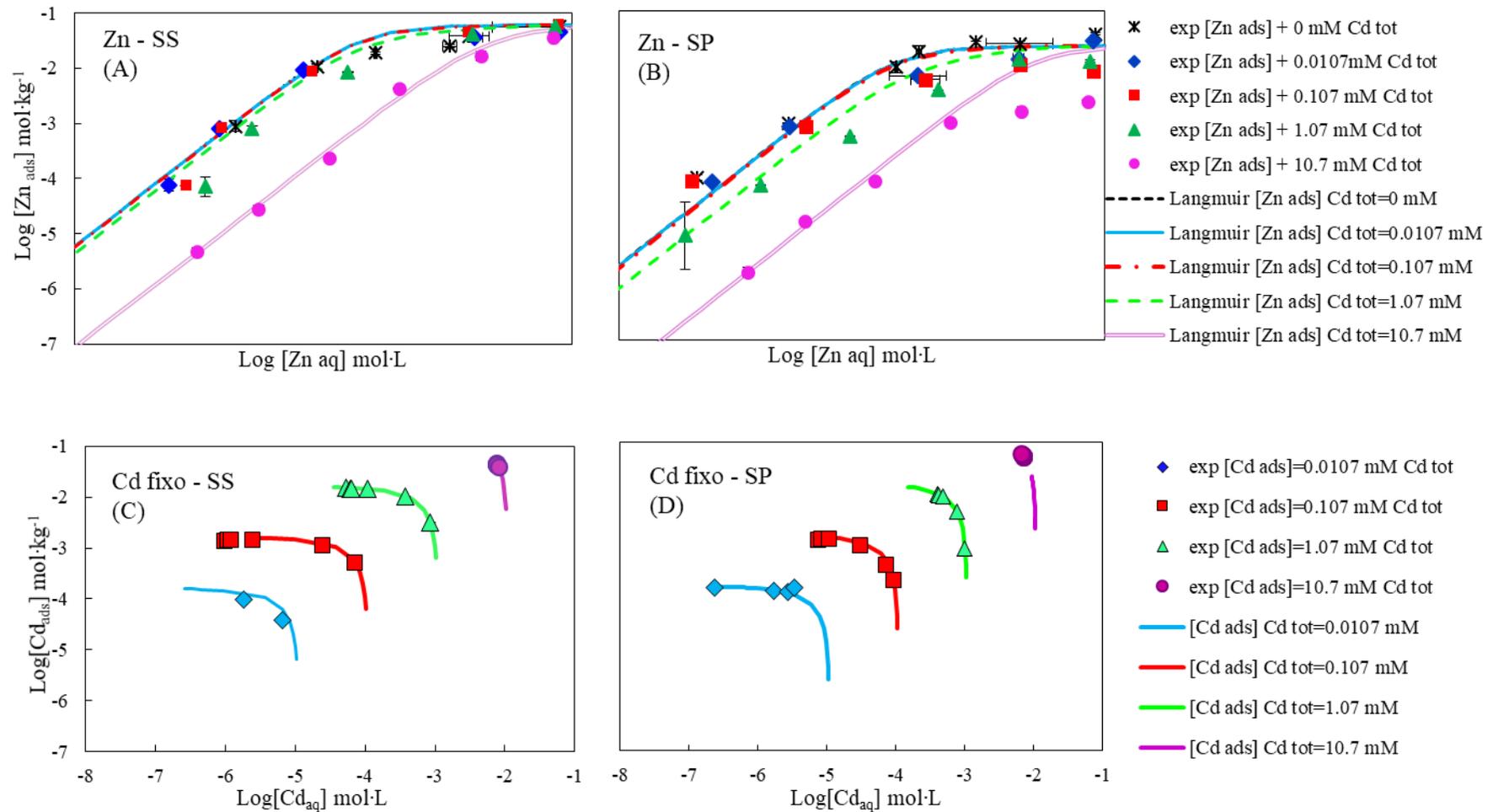
Os resultados competitivos de sorção das isothermas do Zn, na presença de íons secundários competidores de Cd são muito semelhantes as isothermas do Cd na presença de íons competidores secundários de Zn. De fato, observou-se o mesmo efeito competitivo de Zn adicionado em concentrações fixas na adsorção de Cd, nos dois solos (Figuras 28A e B). Portanto, este efeito de diminuir a adsorção do íon Cd na presença de uma concentração alta e fixa do íon Zn competidor é sistemático, portanto, o processo de competição entre os metais pela ocupação dos locais é bem estabelecido. É possível explicar essa diminuição visível da adsorção nas isothermas.

Em alta concentração do íon secundário adicionado (por exemplo, Cd com Zn como íon principal) o número de locais ocupados pelo íon secundário é grande, o número de locais disponíveis para a sorção do íon principal (Zn) é reduzido. Conceitualmente, isso significa que há uma redução no número de sítios disponíveis para a sorção do íon principal (Zn), portanto, uma redução na fração adsorvida de Zn, devido à relação de Langmuir que liga  $K_d$  ao número total de sítios de sorção. Menos sítios disponíveis significa simplesmente menos sorção do metal. Isso é especialmente válido na seção linear da isoterma de Langmuir, pois nesta seção a concentração de sítios livres é controlada pelo íon majoritário, que é de fato o íon secundário (Cd) - a concentração de Zn é muito baixa para se mover. Os íons Cd em concentração significativa, há ocupação de uma fração constante dos sítios por Cd; o número de sítios para o Zn também diminuiu.

Isso resulta em um movimento descendente paralelo à isoterma, sem competição por toda a seção linear. Com uma alta concentração de zinco como íon secundário, a dinâmica é mais complexa, pois com o aumento da concentração, o Zn desloca gradualmente o Cd. Na seção linear da isoterma do íon principal, o efeito da competição está ligado à diminuição de sítios livres, enquanto na seção não linear quase não há mais locais livres, há deslocamento de íons Cd adsorvidos na solução.

Os resultados obtidos com Zn e Cd, confirmam vários pontos: (i) Zn e Cd compartilham os mesmos locais reativos dos dois solos; (ii) Zn e Cd exercem um efeito competitivo idêntico em um o outro; (iii) o efeito da competição varia com a razão de concentração entre os dois metais em competição, a adsorção mais concentrada preferencialmente provavelmente em conexão com a probabilidade de encontro entre o metal e o local reativo.

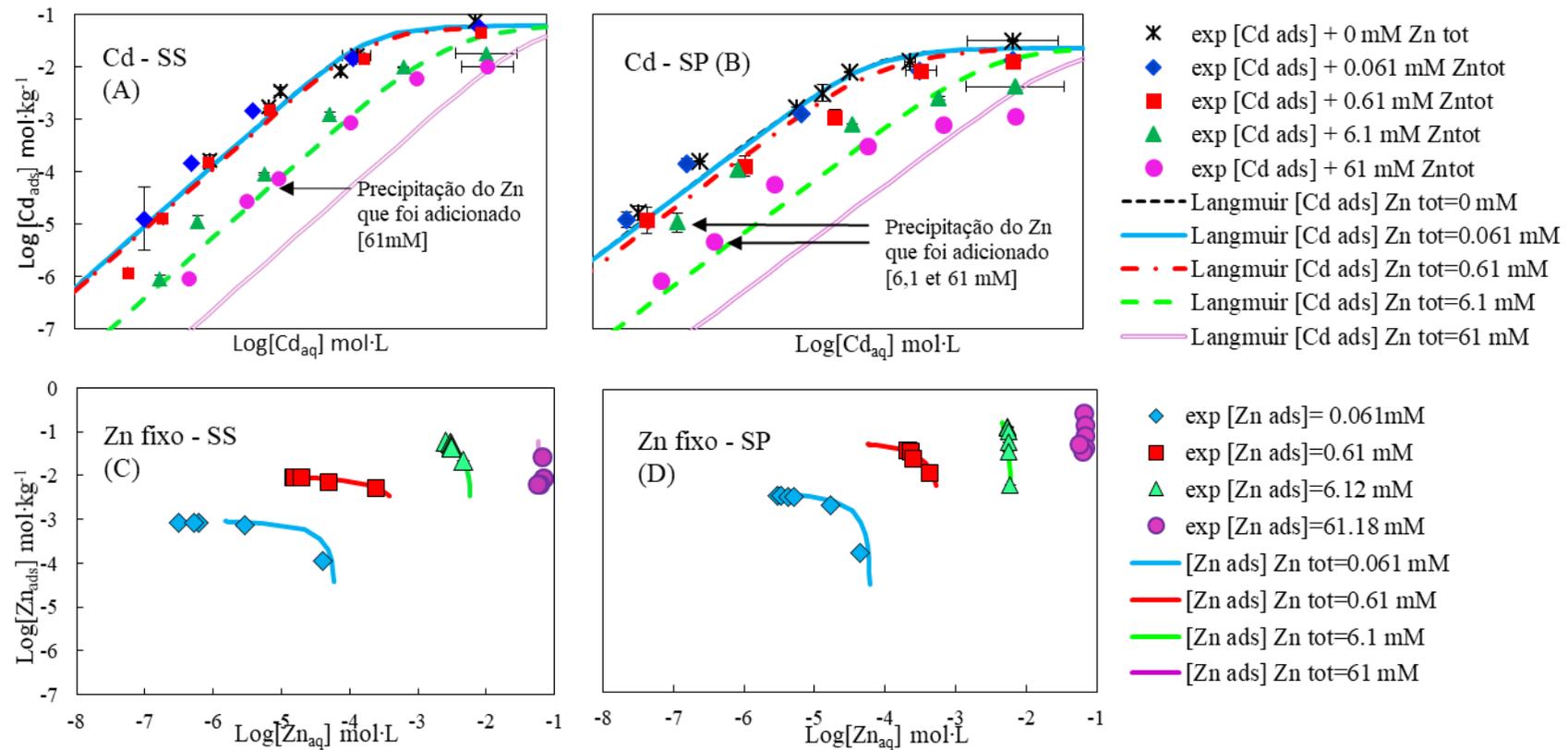
Figura 27. Isotermas de Langmuir do Zn nos solos SS e SP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

A: Isotermas de adsorção de Zn em concentrações de 0; 0,01; 0,11; 1,07 e 10,68  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd (Zn+[Cd 0], Zn [+Cd 0,01], Zn [+Cd 0,11], Zn [+Cd 1,07], Zn [+Cd 10,68] no solo SS. B: Isotermas de adsorção de Zn em concentrações de 0; 0,01; 0,11; 1,07 e 10,68  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd (Zn+[Cd 0], Zn [+Cd 0,01], Zn [+Cd 0,11], Zn [+Cd 1,07], Zn [+Cd 10,68] no solo SP; C: Adsorção de Cd em concentrações fixas no solo SS; D: Adsorção de Cd em concentrações fixas no solo SP.

Figura 28. Isotermas de Langmuir do Zn nos solos SS e SP



Fonte: Assis, F.X., 2020.

A: Isotermas de adsorção de Cd em concentrações de 0; 0,061; 0,61; 6,1 e 61 mol.L<sup>-1</sup> de Zn (Zn+[Cd 0], Zn [+Cd 0,061], Zn [+Cd 0,61], Zn [+Cd 6,1], Zn [+Cd 61] no solo SS. B: Isotermas de adsorção de Cd em concentrações de 0; 0,061; 0,61; 6,1 e 61 mol.L<sup>-1</sup> de Zn (Zn+[Cd 0], Zn [+Cd 0,061], Zn [+Cd 0,61], Zn [+Cd 6,1], Zn [+Cd 61] no solo SP; C: Adsorção de Zn em concentrações fixas no solo SS; D: Adsorção de Zn em concentrações fixas no solo SP.

#### 4.2.3.3 Caso de íons concorrentes

As Figuras 27C, D mostram as isotermas do íon secundário Cd. Há quatro isotermas de Cd, pois houve quatro concentrações diferentes de Cd secundário (íon competidor). Há também quatro isotermas de Zn como íon principal.

Os pontos da mesma cor representam uma isoterma, isto é, uma concentração sempre igual de Cd adicionada à solução de Zn. Os efeitos do deslocamento estão ligados à crescente concentração do íon principal (aqui, o Zn). Em uma baixa concentração de Zn (íon secundário), a concentração de Cd adsorvido é máxima e muito maior que a concentração em solução. Aumentar a concentração do íon principal (Zn) significa mover os íons de Cd adsorvido para a solução. O fato de a concentração de Cd adsorvido ser muito maior do que na solução, significa que durante esse deslocamento a concentração do metal adsorvido, muda pouco proporcionalmente, enquanto o [Cd] em solução, aumenta de forma significativa, tendo em vista a baixa concentração aquosa inicialmente presente. Isso gera o gráfico horizontal dos pontos das isotermas 27 e 28C como íon competitivo secundário. À medida que a concentração do íon principal adicionado (Zn) aumenta na isoterma, o Cd é cada vez mais fortemente adsorvido e dissolvido, contribuindo a conduzir a isoterma do íon secundário Cd para baixo (Cd menos adsorvido), o que explica essa forma atípica de isoterma. De fato, os dados obtidos com os íons secundários dão uma melhor representação do processo de competição, uma vez que é observável experimentalmente não apenas em alta, mas também em baixa dose do íon principal adicionado (Zn).

A modelagem de Langmuir novamente torna possível satisfazer os dados experimentais sem grande dificuldade, sempre usando o mesmo modelo e sempre com as mesmas constantes em pequenos números. O modelo reproduz os efeitos observados. O melhor ajuste entre o modelo e os dados quantitativos é o obtido pela Figura 27A (Zn, íon principal, solo SS). Somente a isoterma com Cd (íon secundário) a  $1,07 \text{ mmol.L}^{-1}$  de Zn mostra uma pequena diferença entre o modelo teórico e os dados. As mesmas isotermas do solo SP (Figuras 27B) estão ainda de melhor acordo com o modelo teórico neste ponto, mas apenas na parte linear. Observamos nas isotermas do íon principal do solo SP (Figuras 27B e 28B) uma fraca adequação entre o modelo e dada em alta concentração do íon secundário, na fase de platô. Pode ou não ser um problema experimental. Existe possivelmente precipitação de uma fase sólida mista de Zn-Cd. Para explicar a única existência desse projeto no solo SP, podemos hipotetizar uma facilitação da formação desse sólido hipotético pela presença de

óxidos e / ou pela presença de concentrações aquosas mais altas de Zn e Cd devido à densidade de mais locais.

Obviamente, seria fácil obter "bons ajustes" inserindo parâmetros adicionais. Esta não é a abordagem escolhida neste trabalho, porque procurou-se destacar os processos de concorrência existentes em diferentes solos com base no modelo mais simples possível e, dessa forma, determinar em que medida os processos possíveis de adsorção competitiva são influenciadas ou não pela complexidade da matriz do solo. A abordagem utilizada permite demonstrar que os efeitos da competição existem, que são reproduzíveis entre solos, explicáveis e modeláveis e que são previsíveis mesmo quando aplicados a solos de diferentes composições (de maneira mais ou menos quantitativa). A complexidade da composição do solo, a diversidade dos locais reativos existentes, etc., não parecem interferir de maneira significativa, pelo menos não ao ponto de inviabilizar a modelagem simples proposta, um modelo que considera o solo como um objeto com um único tipo de sítios de sorção. Estamos, portanto, na presença de um modelo amplamente aplicável e transponível para outros metais e outros solos.

#### **4.2.4 Baixa densidade de sítios fortes: Explicação**

No solo SS, um único local de afinidade foi suficiente para explicar a concentração adsorvida de Zn e Cd em três ordens de magnitude de concentração. Dada a complexidade da matriz do solo, ou seja, tendo em vista a multiplicidade de sítios existentes que participam da adsorção de Zn e Cd, esse resultado pode ser surpreendente. Intuitivamente, seria de esperar que a inclinação Log-Log das isotermas Zn e Cd seja muito menor que 1, o que significaria uma saturação gradual de sítios fortes, passando de baixa, para uma forte taxa de cobertura de metais. No solo SP, certamente existe uma provável densidade sítios de sorção mais forte a baixas taxas de cobertura metálica, mas o efeito não é bem acentuado.

A razão da falta de manifestação dos sítios fortes, ainda pode ser facilmente explicada com base no modelo simples de Langmuir, e mais precisamente, considerando a relação simplificada, válida para a parte linear de Langmuir:

$$[S_{tot}] \times K_L = [SA] / [A] = K_d \quad (46)$$

Um sítio forte, é por definição, um sítio que está presente em menor concentração total do que o sítio fraco. A relação acima nos ensina que um sítio forte excederá o  $K_d$  estabelecido pelo sítio fraco, apenas se seu produto  $[Stot] \times K_L$  for maior que do sítio fraco.

Um sítio forte, 10 vezes mais forte que o sítio fraco ( $K_L \times 10$ ) só será expresso em  $K_d$  se sua concentração total de sítio representar mais de 1/10 do sítio fraco. De maneira mais geral, um sítio 10-100-1000 vezes mais forte gerará uma mudança na inclinação da isoterma do que se sua concentração total de seus locais exceder 1/10, 1/100, 1/1000 daquele do sítio fraco. Como essa condição não está visivelmente atendida nos sítios mais fortes, verifica-se que é o sítio de troca fraco controla o  $K_d$  do solo SS, não apenas em alta, mas também em baixa cobertura de metais. sítios fortes existem, mas não estão concentrados o suficiente para afetar  $K_d$ . É claro que essa relação se aplica apenas a sistemas controlados por equilíbrio químico.

#### 4.2.5 CONCLUSÃO

Nesta parte do trabalho de tese, procurou-se caracterizar as propriedades de retenção dos três metais modelo nos dois solos do SCIAP, em diferentes condições que podem ser encontradas em condições naturais, durante o escoamento e inundações, em um contexto urbano tropical.

Em particular, o efeito de misturas binárias ou ternárias dos 3 metais modelo, ou suas concentrações relativas, na transferência reativa de Zn, Cd e Cr em solos, foi avaliado usando cinética e isotermas de adsorção em condições laboratoriais controladas.

A cinética de sorção mostrou uma adsorção muito rápida (<10h) para os três metais que atingem rapidamente um platô de sorção de equilíbrio, exceto o Cr que, após esse platô, passa por processos de transformações químicas a longo prazo, levando à modificação de sua especiação, com formação de Cr (III) pouco solúvel.

Para avaliar a capacidade de sorção de metais e quantificar as constantes de reação correspondentes usando os modelos linear e Langmuir, foi realizado ensaios experimentais de isotermas de sorção dos 3 metais nos 2 solos em condições de sorção individual e em condições de sorção competitiva binária e ternário dos 3 metais, e com taxas de concentração variáveis para testar várias hipóteses, como a importância das concentrações iniciais de cada metal em sua retenção e a dos outros metais.

As isotermas de adsorção geralmente mostraram a seguinte sequência de afinidade do metal para os dois solos: Cd = Zn > Cr. O solo superficial (SS) apresentou maior taxa de

sorção para os 3 metais, devido ao maior teor de MO e argilas. O solo SP tem um teor mais elevado de óxido de ferro, o que é favorável à retenção de elementos aniônicos, como o Cr (na forma de cromato).

As numerosas isotermas de sorção de metais, obtidas nas várias condições experimentais testadas, sem competição ou com sorção competitiva, permitiram demonstrar uma forte adsorção de Zn e Cd nos dois solos (constantes da afinidade de Langmuir e densidades de sítios), bem como forte concorrência na solução entre esses dois metais, que ocupam os mesmos locais reativos nos dois solos. O Cr, por outro lado, não é muito retido nos dois solos (aproximadamente 100 vezes menor que Zn e Cd), onde possui isotermas de sorção linear em toda a faixa testada. O Cr não é retido nos mesmos locais de solo reativo que Zn ou Cd, portanto, não há competição do Cr com Zn e Cd, pelos mesmos sítios de troca. Dada a sua baixa afinidade pelos dois solos, o Cr deve exibir mobilidade e disponibilidade muito mais elevadas no ambiente que Zn e Cd. Portanto, o Cr tem o maior potencial de contaminação e pode ser considerado o maior risco de contaminação das águas subterrâneas, conforme confirmaremos na seção a seguir sobre o resultado dos ensaios de transferência de soluto. Nossos resultados também mostraram que a adsorção de Zn e Cd é muito bem modelada com o modelo de Langmuir. Todos os dados isotérmicos são explicados com um número muito pequeno de parâmetros ajustáveis: três por solo (as constantes de reação de Langmuir de Zn e Cd e a densidade total do sítio). Além disso, não há correlação entre as constantes de Langmuir e a densidade dos sítios, já que este último parâmetro é dado pelo platô isotérmico. Esse modelo simples e robusto reproduz os padrões de competição frequentemente marcados entre Zn e Cd.

Dessa forma, foi possível validar, se não, entender, os efeitos da competição, ou seja, a distribuição de íons concorrentes (Zn e Cd) nos sítios resultantes da competição. Esses efeitos são determinados simultaneamente pelo número total de sítios disponíveis para sorção,  $Stot$ , a taxa de ocupação dos sítios por todos os metais em competição e as concentrações totais relativas dos íons concorrentes entre eles. Assim, conseguimos reproduzir facilmente a forte dominância da adsorção de Zn em todas as condições, devido à sua concentração inicial mais elevada que as concentrações do Cd, como é frequentemente observado em condições reais de campo. Graças ao uso de condições experimentais específicas, nas quais variamos a proporção de concentrações iniciais de Zn e Cd, conseguimos mostrar um mecanismo de sorção competitiva equivalente para os dois metais, simplesmente revertendo as razões de concentração. Portanto, podemos prever a partir deste trabalho que mecanismos competitivos de sorção são a regra em ambientes naturais, mas que o contaminante mais retido no solo será,

na maioria das vezes, o mais concentrado ou o de maior afinidade para os sítios. A consequência deve, portanto, ser um aumento sistemático da mobilidade dos metais menos concentrados ou menos afins para o solo.

Por fim, podemos concluir que a abordagem teórica utilizada, baseada no conceito de Langmuir, simplifica a reprodução de todas as condições testadas, incluindo as mais complexas com sorção competitiva, o que simplesmente não seria possível com uma abordagem de tipo  $K_d$  (linear) ou  $K_f$  (Freundlich), porque não consideram a densidade máxima dos locais de sorção de cada solo, essencial para representar corretamente os mecanismos que controlam a adsorção competitiva de cada contaminante no solo. Na parte seguinte do estudo, focaremos em verificar se esses mecanismos competitivos de sorção têm um efeito significativo na transferência reativa dos 3 metais misturados nas colunas do solo.

#### 4.3 TRANSPORTE REATIVO DE METAIS EM UM SCIAP, EM CONDIÇÕES DE COMPETIÇÃO BINÁRIA DE ZINCO E CÁDMIO

##### 4.3.1 Estudo preliminar da transferência de metais nos solos

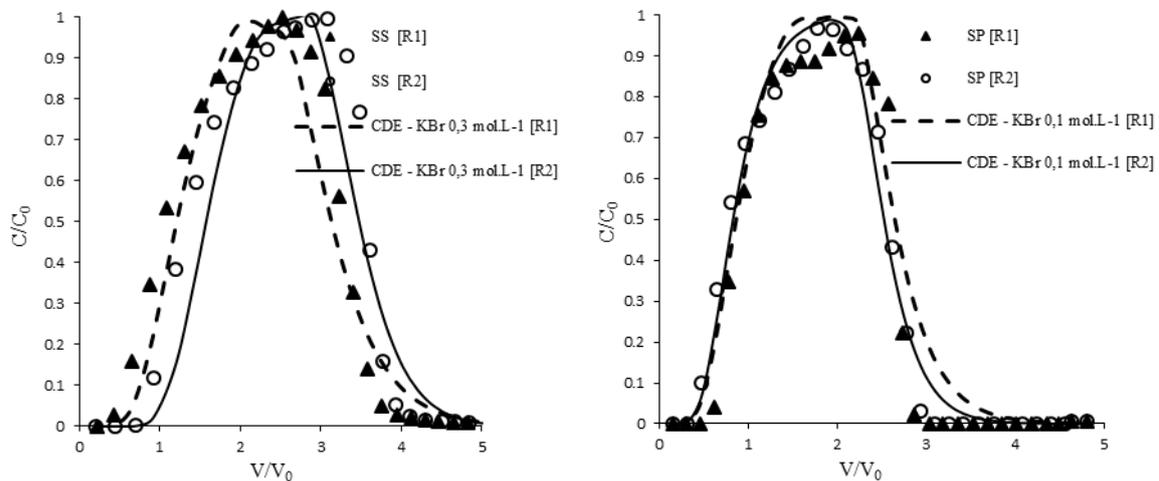
Uma primeira série de experimentos em colunas objetivou testar a lixiviação de metais em níveis realistas de entrada no solo, para comparar com o ambiente urbano. O estudo da transferência reativa dos 3 metais, nas duas camadas do solo urbano da cidade de Recife, foi realizado em colunas de solo sob condições controladas de temperatura, vazão e saturação. Inicialmente, apenas os metais conhecidos por seu alto potencial de retenção Cd e Zn foram estudados.

Antes dos testes de transferência de metal, as propriedades hidrodinâmicas dos dois solos foram determinadas por traçado hidrodinâmico com o ânion brometo na forma KBr de concentração  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  seguida de duas injeções consecutivas de metal durante um período 2,0 VP (primeira tentativa - 1º ensaio) e 4,0 VP (segunda tentativa - 2º ensaio). Todas as injeções de KBr e metal foram feitas em um fundo iônico de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . A lixiviação após a injeção de KBr (2,0 volumes de poros) e metais 2,0 e 4,0 volumes de poros para o 1º e o 2º testes respectivamente, também foi realizada com a solução  $0,01 \text{ M NaNO}_3$ . As concentrações de injeção de metal foram de  $42 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $63 \text{ mg.L}^{-1}$  de Zn e Cd respectivamente, resultando em concentrações de  $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  para os dois metais. Os ensaios de colunas foram realizados em duplicatas e estudadas em paralelo para os dois solos (SS e SP).

#### 4.3.1.1 Traçado hidrodinâmico de solos com KBr

As curvas de eluição dos traçadores KBr são apresentadas na Figura 29. A curva do solo SS é do tipo pseudo-Gaussiana e, portanto, indicativa de um fluxo bastante homogêneo. Os parâmetros hidrodispersivos determinados a partir dos testes de deslocamento miscível de brometo em colunas de solo usando o rastreador KBr, são apresentados na Tabela 10. As curvas de eluição, curvas Breakthrough em inglês, BTCs, foram obtidas usando vazões de 0,333 e 0,285  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , ou seja, 20 e 17,1  $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  nas colunas de solos SS e SP, respectivamente.

Figura 29. Curvas de eluição do traçador hidrodinâmico KBr medido e ajustado pelo modelo CDE em solos SS e SP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Tabela 10. Condições experimentais para ensaios de rastreamento de solo com KBr

Replicatas	$\rho_s$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3$ )	$\theta_s$ ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ )	$q$ ( $\text{cm h}^{-1}$ )	$v$ ( $\text{cm h}^{-1}$ )	$T_{pulse}$ (h)
0-20cm Solo Superficial - SS						
R1	1,80	17,16	0,387	2,82	7,29	1,77
R2	1,76	16,00	0,353	2,89	8,19	1,81
60-80cm Solo de Profundidade - SP						
R1	1,88	17,16	0,387	2,44	6,31	1,80
R2	1,88	17,16	0,387	2,47	6,40	1,80

Fonte: Assis, F. X., 2020.

$\rho_s$  densidade do solo;  $V_p$ : volume de poros;  $\theta_s$ : humidade volumétrica saturada;  $q$ : densidade de fluxo;  $v=q/\theta_s$ : velocidade média da água nos poros do solo e  $T_{pulse}$ : tempo de injeção do pulso do traçador.

O modelo CDE, usado para determinar os parâmetros hidrodispersivos, descreve adequadamente as curvas de eluição para KBr, com  $R^2 > 0,93$ . Em solos arenosos, Nkedi-Kizza et al., (1989) mostraram que, com o uso de solos retrabalhados para estudos de deslocamento miscível, o desequilíbrio físico não foi verificado em relação à destruição da estrutura do solo por amostragem e peneiramento. Consequentemente, levando em consideração a qualidade dos ajustes das curvas de eluição de KBr e a homogeneidade dos valores dos parâmetros estimados usando o modelo CDE, em particular os valores do fator de retardo ( $R$ ), todos são muito próximos de 1,0. A ausência de água do solo se dividindo em duas regiões de água móvel e parada (fora de equilíbrio físico) pode ser excluída para ambos os solos. Nesse caso, os parâmetros obtidos com o modelo CDE são suficientes para descrever o comportamento hidrodispersivo dos solos estudados. Os parâmetros obtidos pelo ajuste do CDE com KBr são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros hidrodispersivos do KBr, determinados pelo ajuste CDE

Réplicas	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )	$R$ -	$r^2$ -	$\lambda$ (cm)	$Pe$ -	$K_d$ ( $\text{g.kg}^{-1}$ )
Solo Superficial – SS						
R1	4,0 ±0,030	1,1±0,002	0,953	0,549	18,0	0,000
R2	4,0 ±0,060	1,3 ±0,005	0,934	0,488	20,0	0,06
Solo de Profundidade- SP						
R1	3,2±0,032	1,04±0,004	0,940	0,475	20,0	0,000
R2	3,7±0,060	1,02±0,004	0,984	0,469	20,8	0,000

Fonte: Assis, F. X., 2020.

D: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica; R: Fator de retardo;  $R^2$ : Coeficiente de determinação;  $\lambda$ : Dispersividade; Pe: Número de Péclet;  $K_d$ : Coeficiente de adsorção.

Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica ajustados ( $D$ ) são 4,0 e 4,0 e 3,2 e 3,7  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$  para solos SS e SP, respectivamente, com os maiores valores para solo SS (4,0  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ). Os maiores valores de  $D$  pode ter sofrido influência da MO, capaz de melhorar a estrutura espacial do solo e, portanto, ampliar a faixa de distribuição do tamanho e da tortuosidade dos poros, responsáveis principalmente pelo processo de dispersão no solo. O número de Péclet mostra que o processo predominante em todos os ensaios de transporte com o rastreador é a convecção ( $Pe > 10$ , Novy-Quadri, 1993) com valores maiores que 18. A difusão, portanto, tem um papel limitado no transporte de solutos nestes 2 solos.

Os valores calculados do coeficiente de partição ( $K_d$ ) são muito próximos de zero para o KBr, o que indica uma interação zero com os constituintes do solo e confirma sua natureza não reativa, específica para traçadores hidrodinâmicos, como ânions de cloreto ou brometos.

#### 4.3.1.2 Transporte reativo de metais mistos em colunas de solo urbano: efeito do tempo de injeção de metais

Após o teste de rastreamento em cada coluna, os solos foram lixiviados por 2 Vp com uma solução de  $\text{NaNO}_3$  0,01M. As soluções de metal misto foram então injetadas com 2 Vp em concentrações de  $63 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cd ( $\sim 0,6 \text{ mM}$ ) e  $42 \text{ mg.L}^{-1}$  de Zn ( $\sim 0,6 \text{ mM}$ ) com um fundo iônico de  $0,01 \text{ M NaNO}_3$ . Isso corresponde ao 1º teste de injeção de metal nas colunas do solo, após o qual, os metais foram lixiviados com  $\text{NaNO}_3$  por 5 Vp, antes do 2º teste de injeção de metal nas mesmas concentrações, mas por um período de injeção mais longo, de 4 Vp.

A concentração de metais injetada nas colunas é baixa (Tabela 12) em comparação com o potencial de sorção que os solos desenvolvem, tendo em vista os resultados das isotermas de sorção (Tabelas 7, 8 e 9). De fato, no final do primeiro teste (2 PV), a massa total de metal injetado/massa do solo SS na coluna é, por exemplo, para o Zn de  $329 \mu\text{g Zn}/81,6 \text{ g} = 4,03 \pm 10^{-6} \text{ g Zn / g de solo}$  ( $0,3293 \text{ mg / L de Zn injetado por } 108,34 \text{ min. a } 0,352 \text{ cm}^3 / \text{min}$  (2Vp de  $19,22 \text{ mL}$ ) ou  $38,18 \text{ mL}$  e com uma massa seca de  $81,6 \text{ g de solo}$ ) e para Cd a razão é  $0,939 \text{ mg Cd} / 81,6 \text{ g sol} = 11,6 \pm 10^{-6} \text{ g / g}$ .

As curvas de eluição para solos SS e SP são mostradas nas Figuras 30A e 30B, respectivamente. O solo SS não produziu dados metálicos quantificáveis na saída da coluna durante todo o tempo de observação. Por outro lado, baixas concentrações de metal são observadas na coluna SP. Neste solo, foram obtidas concentrações quantificáveis para os dois metais para o 2º teste, e somente em Zn para o primeiro teste, mas com recuperação muito baixa.

Tabela 12. Condições experimentais e massa de metais injetados no solo

Metal	vazã o	[Me]	T Pulso.	V. pulso	Vp	m. Metal	m. Solo	Smax	
	$\text{cm}^3$ $\text{min}^{-1}$	$\text{mg L}^{-1}/\text{mM}$	min	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\mu\text{g} / \mu\text{mol}$	g	$\frac{\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}}{1/\mu\text{mol g}^{-1}}$	
Solo Superficial – SS									
<b>T 1</b>	Zn[+Cd] R1	0,387	41,54/0,635	108,34	33,31	19,22	329 / 41,54	73,23	4,03
	Zn[+Cd] R2	0,421	41,54/0,635	108,34	41,31	19,22	329 / 41,54	79,38	4,03

	Cd[+Zn] R1	0,387	62,40/0,555	108,34	33,31	19,22	329 / 62,40	73,23	11,6
	Cd[+Zn] R2	0,421	62,40/0,555	108,34	41,31	19,22	939 / 62,40	79,38	11,6
	Solo de Profundidade – SP								
	Zn[+Cd] R1	0,315	41,54/0,635	108,34	33,38	19,22	329 / 41,54	73,23	4,03
	Zn[+Cd] R2	0,352	41,54/0,635	108,34	35,38	19,22	329 / 41,54	79,38	4,03
<b>T 2</b>	Cd[+Zn] R1	0,315	62,40/0,555	108,34	33,38	19,22	329 / 62,40	73,23	11,6
	Cd[+Zn] R2	0,352	62,40/0,555	108,34	35,38	19,22	939 / 62,40	79,38	11,6

Fonte: Assis, F. X., 2020.

Me: T1: Tempo do 1º ensaio; Tempo do 2º ensaio; Metal ; V. pulso : velocidade do pulso; Vp. Volume de poros; m. Metal: Massa de metal; m. de solo: Massa de solo; Smax: Adsorção máxima.

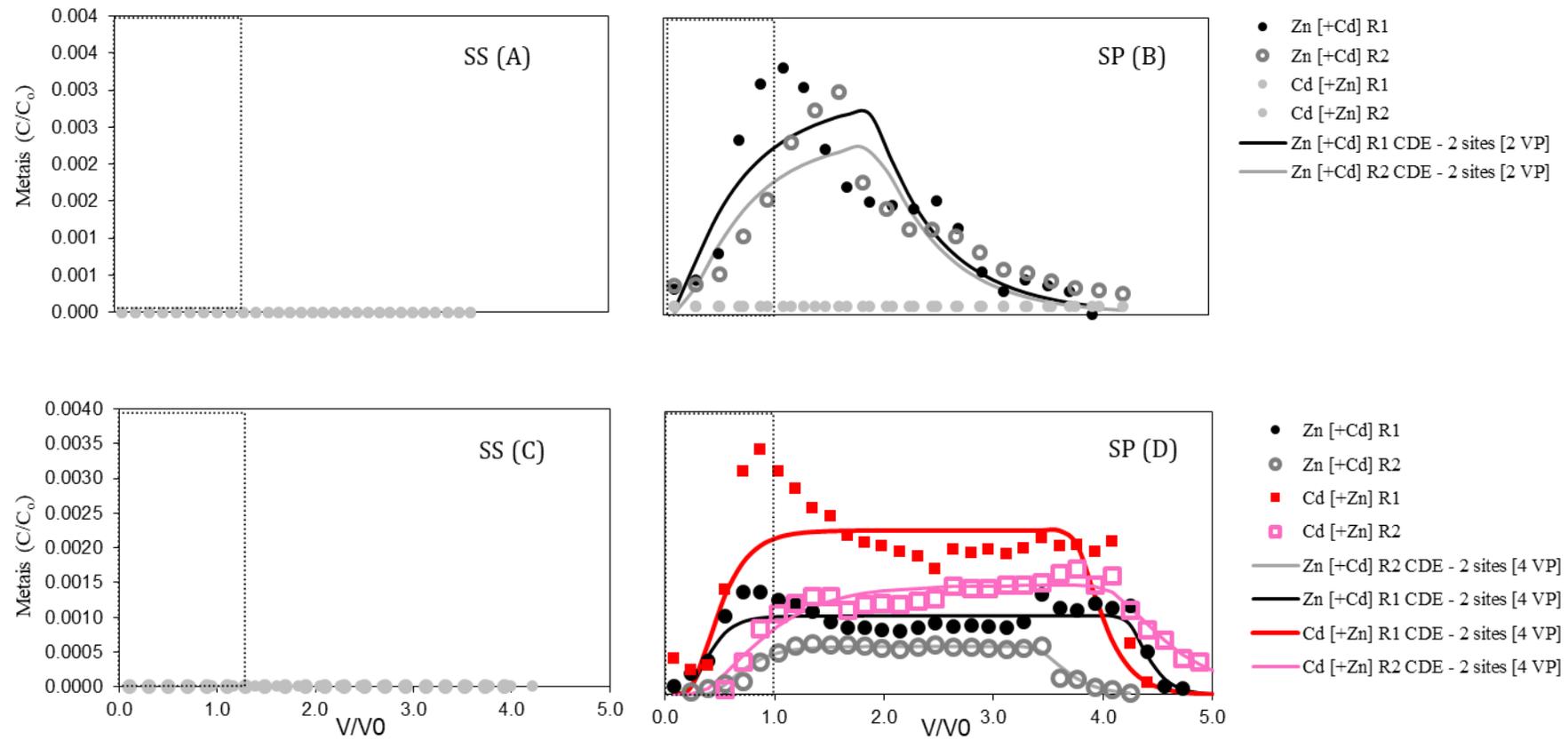
Observa-se que os metais saem rapidamente, o atraso é provavelmente muito pequeno. Além disso, as formas das duas curvas do segundo teste são quase retangulares, indicando que a fenda de saída de metal sofreu uma dispersão menor que a do traçador (Figura 29).

Em relação ao 1º teste, os metais injetados não puderam ser detectados na saída da coluna (Figura 30). Isso indica que todas as massas de Zn e Cd injetadas foram retidas nos solos SS e SP, mostrando assim que os dois solos desempenham seu papel de purificação de água com baixas concentrações de metais. Sem curvas de eluição, os parâmetros hidrodispersivos de Zn e Cd não foram determinados com este teste (Tabela 13).

No solo SP, que é menos reativo que o solo SS, baixas concentrações de Zn e Cd podem ser detectadas nos efluentes da coluna, principalmente injetando 4 volumes de poros de soluções metálicas. As curvas de eluição correspondentes são apresentadas na Figura 30B.

Os parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste das curvas de eluição obtidos no solo SP, com o modelo CDE, são apresentados na Tabela 13. Os ensaios com 2 e 4 Vp de Zn + Cd (dois metais em mistura na mesma solução) foram usados para os cálculos de CDE, os dois metais com a mesma concentração (0,6 mmol.L<sup>-1</sup>). O solo SS reteve 100% do Zn e Cd injetado com uma interação forte e irreversível. O Cd injetado durante 2 Vp no solo SP, também foi retido em 100%.

Figura 30. Curvas de eluição de Zn e Cd em mistura, nos solos SS (A) e SP (B) saturadas com água, injetadas durante volumes de 2 e 4 VP, nas concentrações de 0,6 e 0,6 mM – concentração em  $\text{mg.L}^{-1}$ : Zn = 41,54  $\text{mg.L}$  et Cd = 62,38  $\text{mg.L}$





R2 Zn [+Cd]	0,4	99,6	0,5	0,1	0,001	0,800	0,145	--
-------------	-----	------	-----	-----	-------	-------	-------	----

Fonte: Assis, F. X., 2020.

D: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica; R: Fator de Retardo; R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinação; β: Coeficiente entre dois sítios; ω: Número Damkoler; Pe: Número de Péclet; Kd: Coeficiente de adsorção; λ: Dispersividade, BM: Balanço de massa ou taxa de recuperação de metais.

No teste com 4 VP, a recuperação de Zn e Cd no solo SP foi maior, devido à menor reatividade aos metais devido ao menor teor de MO e argilas. Nesta condição, o Cd e o Zn apresentaram mobilidades muito semelhantes, embora muito fracas, com níveis máximos de recuperação de 0,1 e 0,2% das concentrações injetadas. Isso está de acordo com os raios hidratados desses dois metais que são muito próximos (0,426 e 0,430 nm, respectivamente), como já sugerido por Selim (2012).

O coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D) ajustado nas curvas de eluição para Cd e Zn, apresentam valores da mesma ordem de grandeza para os dois metais (0,5 cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>). Como já vistos, com baixos balanços de massa para os dois metais (menos de 1%), o fator de retardo (R) faz pouco sentido e, portanto, não é discutido.

Tabela 14. Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste CDE-2 sítios: Dados dos testes de deslocamento miscível de Zn e Cd no solo SS e SP com 2 e 4 VP

T	prof cm	Cont. -	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	Kd -	R -
Solo Superficial - SS					
<b>2 Vp</b>	0-20	R1 Cd [+Zn]	--	--	--
		R2 Cd [+Zn]	--	--	--
		R1 Zn [+Cd]	--	--	--
		R2 Zn [+Cd]	--	--	--
Solo de Profundidade - SP					
	60-80	R1 Cd [+Zn]	--	--	--
		R2 Cd [+Zn]	--	--	--
		R1 Zn [+Cd]	0,5	--	1,0
		R2 Zn [+Cd]	0,5	--	1,0
Solo Superficial - SS					
<b>4 Vp</b>	0-20	R1 Cd [+Zn]	--	--	--
		R2 Cd [+Zn]	--	--	--
		R1 Zn [+Cd]	--	--	--
		R2 Zn [+Cd]	--	--	--
Solo de Profundidade - SP					

60-80	R1 Cd [+Zr 0,0036	--	1,0
	R2 Cd [+Zr 0,0036	--	1,0
	R1 Zn [+Cd 0,00035	--	1,0
	R2 Zn [+Cd 0,00035	--	1,0

Fonte: Assis, F. X., 2020.

$K_d$ : Coeficiente de adsorção;  $\alpha$ : Coeficiente de transporte de massa;  $f$ : Fração de sítios de sorção por um equilíbrio instantâneo;  $(1-f)$ : Fração química fora do equilíbrio do solo.

#### 4.4 TRANSPORTE REATIVO DE METAIS EM COLUNAS DE SOLO DE UM SCIAP, EM CONDIÇÃO INDIVIDUAL, BINÁRIA E TERNÁRIA DE Zn, Cr E Cd

Neste segundo bloco, dar-se continuidade da transferência reativa de metais, de solos do SCIAP, mas agora com o Cr. Aumentou-se também as concentrações injetadas para obter-se curvas de eluição ajustáveis com os modelos CDE e CDE – 2 sítios de sorção. Novas colunas idênticas foram construídas e foram caracterizadas hidrodinamicamente usando gráficos de íons brometo, como na seção anterior.

Tabela 15. Condições experimentais e injeções de Zn, Cd e Cr

Metal	Vazão	[Me]	T Pulso.	V. pulso	Vp	m. Metal	m. Solo	Smax
	cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup> /mM	min	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	µg / µmol	g	µg.g <sup>-1</sup> /µmol g <sup>-1</sup>
Solo Superficial - SS								
Zn [R1]	0,377	40,0 / 0,612	108,34	39,46	19,22	329/40,0	81,6	--
Zn [R2]	0,357	40,0 / 0,612	108,34	40,46	19,22	329/40,0	79,0	--
Cd [R1]	0,342	11,66 / 0,104	108,34	32,94	19,22	939/12,0	81,6	--
Cd [R2]	0,332	11,66 / 0,104	108,34	33,94	19,22	939/12,0	79,0	--
Cr [R1]	0,337	28,00 / 0,538	108,34	33,93	19,22	939/25,0	81,6	--
Cr [R2]	0,321	28,00 / 0,538	108,34	32,13	19,22	939/25,0	79,0	--
Zn+Cd [R1]	0,352	40,00 / 0,612	108,34	41,46	19,22	--	81,6	--
Zn+Cd [R2]	0,367	40,00 / 0,612	108,34	41,46	19,22	--	79,0	--
Cd+Cr [R1]	0,352	11,66 / 0,104	108,34	34,83	19,22	939 / 8,30	81,6	--
Cd+Cr [R2]	0,342	11,66 / 0,104	108,34	33,44	19,22	939 / 8,30	79,0	--
Cr+Zn [R1]	0,343	28,00 / 0,538	108,34	33,54	19,22	939 / 8,30	81,6	--
Cr+Zn [R2]	0,328	28,00 / 0,538	108,34	31,77	19,22	939 / 8,30	79,0	--
Zn+Cd+Cr [R1]	0,365	28,00 / 0,538	108,34	35,77	19,22	939 / 8,30	81,6	--
Zn+Cd+Cr [R2]	0,346	28,00 / 0,538	108,34	33,21	19,22	939 / 8,30	79,0	--
Solo de Profundidade – SP								
Zn [R1]	0,387	40,0 / 0,612	108,34	41,46	19,22	329/5,00	87,7	--

Zn [R2]	0,347	40,0 / 0,612	108,34	41,46	19,22	329/5,00	88,2	--
Cd [R1]	0,352	11,66 / 0,104	108,34	31,94	19,22	939 / 8,30	87,7	--
Cd [R2]	0,332	11,66 / 0,104	108,34	31,94	19,22	939 / 8,30	88,2	--
Cr [R1]	0,352	28,00 / 0,538	108,34	33,93	19,22		87,7	--
Cr [R2]	0,341	28,00 / 0,538	108,34	35,51	19,22		88,2	--
Zn+Cd [R1]	0,387	40,00 / 0,612	108,34	32,63	19,22	329 / 5,00	87,7	--
Zn+Cd [R2]	0,330	40,00 / 0,612	108,34	32,63	19,22	329 / 5,00	88,2	--
Cd+Cr [R1]	0,330	11,66 / 0,104	108,34	32,63	19,22	939 / 8,30	87,7	--
Cd+Cr [R2]	0,354	11,66 / 0,104	108,34	34,81	19,22	939 / 8,30	88,2	--
Cr+Zn [R1]	0,324	28,00 / 0,538	108,34	34,81	19,22		87,7	--
Cr+Zn [R2]	0,354	28,00 / 0,538	108,34	34,81	19,22		88,2	--
Zn+Cd+Cr [R1]	0,330	28,00 / 0,538	108,34	32,36	19,22		87,7	--
Zn+Cd+Cr [R2]	0,350	28,00 / 0,538	108,34	34,54	19,22		88,2	--

Fonte: Assis, F. X., 220.

#### 4.4.1 Traçado hidrodinâmico de solos com KBr

As curvas de eluição do bromo nos solos SS e SP, foram ajustadas corretamente com o modelo CDE, como mostra a Figura 31, apresentando coeficientes de determinação maiores que 0,93. Os dois solos apresentam pequenas diferenças em sua dispersividade (Tabela 15), que é maior no solo SS, levando a diferentes coeficientes de dispersão, como já visto na seção anterior.

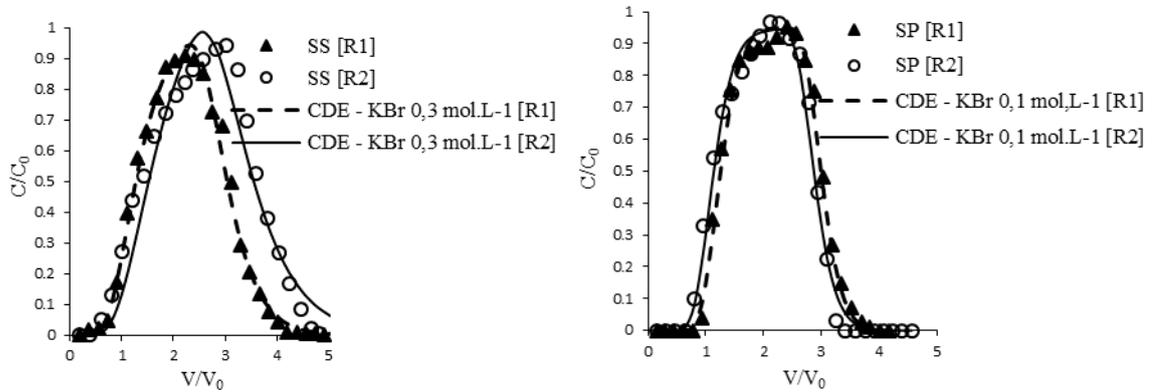
Tabela 16. Condições experimentais com traçador KBr nos solos

Réplicas	$\rho_s$ (g cm <sup>-3</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> )	$\theta_s$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$q$ (cm h <sup>-1</sup> )	$v$ (cm h <sup>-1</sup> )	$T_{pulso}$ (h)
0-20	Solo Superficial – SS					
R1	1,84	17,16	0,387	2,84	7,29	1,82
R2	1,82	16,00	0,353	2,87	8,19	1,82
60-80	Solo de Profundidade - SP					
R1	1,80	17,16	0,387	2,44	6,31	1,81
R2	1,76	17,16	0,387	2,47	6,40	1,82

Fonte: Assis, F. X., 2020.

$\rho_s$ : densidade do solo;  $V_p$ : volume de poros;  $\theta_s$ : humidade volumétrica saturada;  $q$ : velocidade de fluxo;  $v=q/\theta_s$ : velocidade média de água nos poros e  $T_{pulso}$ : Tempo de aplicação do pulso.

Figura 31. Curvas de eluição do rastreador KBr ajustadas pelo modelo CDE em solos SS e SP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Os valores do fator de retardo ( $R$ ) do traçador KBr (Tabela 17) são próximos da unidade (1,0) para as duas réplicas nos solos SS e SP, o que valida a qualidade do rastreamento. Consideramos, portanto, que os parâmetros obtidos com o modelo CDE são suficientes para descrever o comportamento hidrodispersivo dos dois solos.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmico ( $D$ ) variou de 1,5 a 5,9  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$  nos dois solos estudados. Esses resultados confirmam que o solo SS é mais dispersivo que o solo SP, como já observado na seção anterior. Os valores do número Péclet ( $Pe$ ) são muito altos e sempre maiores que 10, o que mostra que o processo de transferência predominante em todos os testes de rastreamento é a convecção ( $Pe > 10$ , Novy-Quadri, 1993), a dispersão é, portanto, limitada nesses testes.

Os valores calculados do coeficiente de partição ( $K_d$ ) são todos muito baixos e próximos de 0,0 confirmando o bom comportamento do marcador do íon brometo.

Tabela 17. Parâmetros hidrodispersivos dos dois solos obtidos pelo ajuste CDE do KBr

	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )	$R$ -	$r^2$ -	$\lambda$ (cm)	$Pe$ -	$K_d$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )
Solo Superficial - SS						
R1	3,9±0,020	1,3±0,002	0,994	1,30	11,51	0,0
R2	5,9±0,060	1,2 ±0,005	0,950	1,53	10,41	0,0
Solo de Profundidade - SP						
R1	1,5±0,032	1,2±0,004	0,940	0,484	20,25	0,0
R2	2,0±0,060	1,1±0,004	0,984	0,667	14,7	0,0

Fonte: Assis, F. X., 2020.

#### 4.4.2 Transferência reativa em colunas de Zn, Cr e Cd, em mistura nos solos SS e SP

Após o teste de rastreamento em cada coluna, os solos foram lixiviados por 1,8 Vp com uma solução de  $\text{NaNO}_3$  0,01M. As soluções com 3 metais isolados ou como mistura foram então injetadas para 1,8 Vp com um fundo iônico de  $\text{NaNO}_3$  0,01 M. No total, foram realizadas 7 injeções com diferentes soluções metálicas em cada coluna, com diferentes condições, de acordo com a cronologia apresentada na Tabela 5 de Materiais e Métodos.

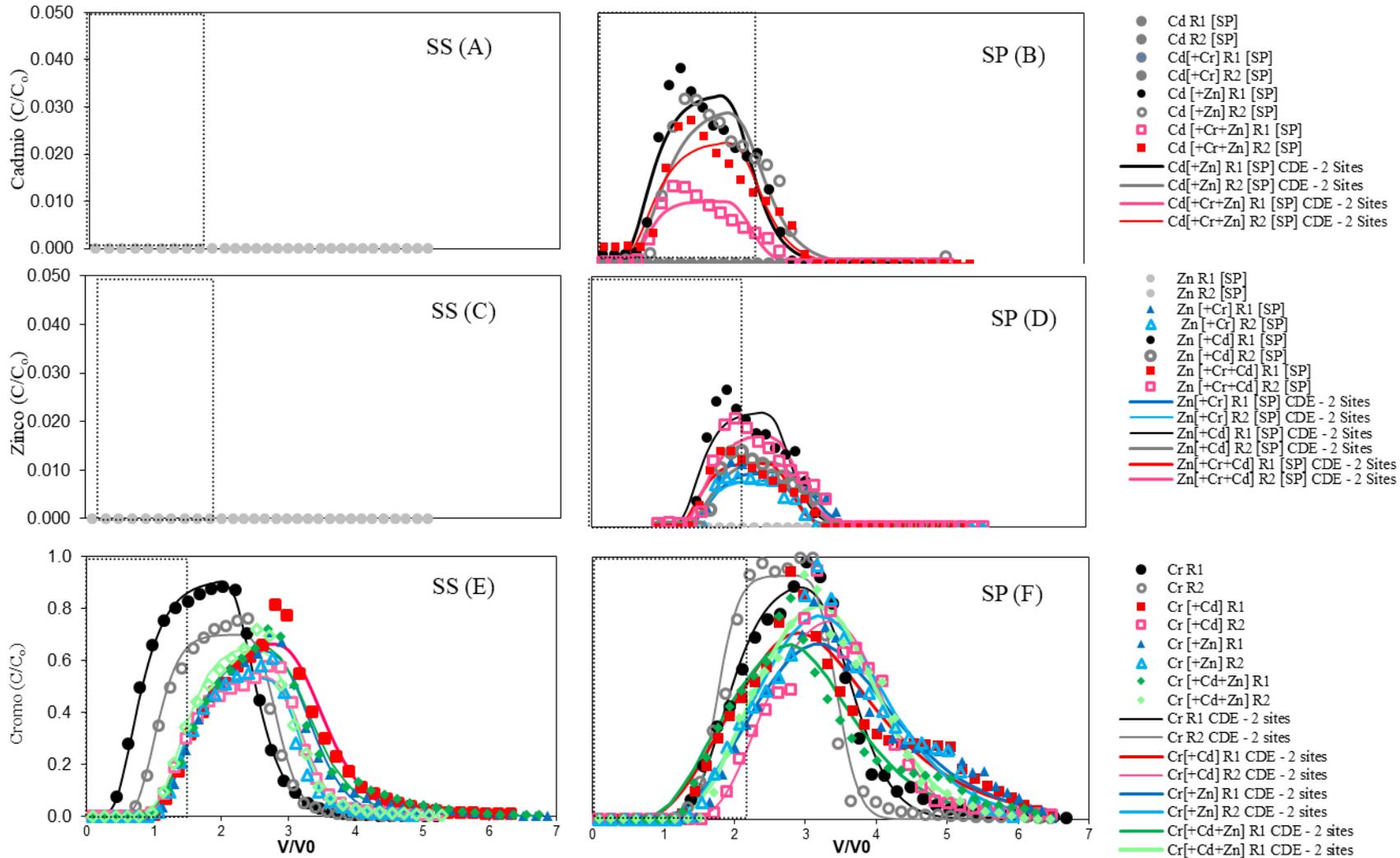
As curvas de eluição dos 3 metais injetados isoladamente, em competição binária ou ternária, em colunas de solos SS e SP, são apresentadas abaixo na Figura 32.

##### 4.4.2.1 Caso do zinco

No caso da injeção de zinco nas colunas de solo SS, com ou sem competição, é observado na Figura 32C, que o zinco nunca foi detectado nos efluentes da coluna, mesmo em condições de competição, pelo menos até 10Vp. Esses resultados indicam que o Zn foi totalmente retido no solo ou está em processo de transferência lenta e deve aparecer muito mais tarde nos efluentes. Infelizmente, não coletamos os efluentes acima de 10 Vp ou cerca de 8 horas de lixiviação após o término da injeção do metal. No caso do solo SP (Figura 32D), o zinco injetado isoladamente, não foi detectado nos efluentes da coluna. Por outro lado, uma pequena quantidade de zinco pode ser detectada nos efluentes da coluna em uma situação competitiva, ou seja, em condição de misturas binárias ou ternárias.

Esses resultados são surpreendentes porque se esperava, levando em consideração os resultados da adsorção em lotes, uma eluição do Zn com muito atraso, estimada em mais de 20. O fato de que, parte do Zn injetado é transportado para fora da coluna sem retardo expressivo, sugere que um processo de transporte mais fácil e acelerado poderia ter sido implementado na coluna. Esse tipo de processo de transporte já foi amplamente proposto para descrever a rápida transferência de poluentes de todos os tipos (por exemplo, Guiné et al., 2003).

Figura 32. Curvas de eluição do Cd (A e B), Zn (C e D) e Cr (E e F) sob condições de ensaios de eluição individual, em mistura binária e ternária em colunas de solo SS (esquerda) e SP (à direita) do SCIAP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

#### 4.4.2.2 Caso do Cadmio

No caso de injeção de metais isoladamente, sem competição, correspondente aos testes de injeção 1, 2 e 3, observa-se, como nos primeiros testes, que Zn e Cd não foram detectados nos efluentes, pelo menos até 10Vp, indicando que eles foram totalmente adsorvidos ou que estão em processo de transferência lenta e devem emergir muito mais tarde nos efluentes.

No caso da injeção de cádmio nas colunas de solo SS, com ou sem competição, e como no Zn, observamos na Figura 32A que o cádmio nunca foi detectado nos efluentes da coluna, mesmo em condições de competição, pelo menos até 10Vp. Esses resultados indicam que o cádmio também foi totalmente retido no solo ou está em processo de transferência lenta e deve emergir muito mais tarde nos efluentes, que infelizmente não coletamos.

No caso de solo SP (Figura 32B), o cádmio injetado sozinho ou na presença de cromo não foi detectado nos efluentes da coluna. Por outro lado, uma pequena concentração de zinco pode ser detectada nos efluentes da coluna, em meio onde há competição entre metais, ou seja, na presença de Zn ou Zn + Cr. Assim como o Zn, esses resultados são surpreendentes e sugerem um processo de transferência coloidal de Cd (com muito pouco ou nenhum atraso), já que se esperava, levando em consideração os resultados da adsorção em lotes, uma eluição de Cd com muito atraso, estimado em mais de 20, com base no  $K_d$  determinado na seção sobre a adsorção de metais em lotes. O fato de parte do cádmio injetado ser transportado para fora da coluna sem demora sugere que um processo de transporte mais fácil e acelerado poderia ter ocorrido na coluna.

#### 4.4.2.3 Caso do Cromo

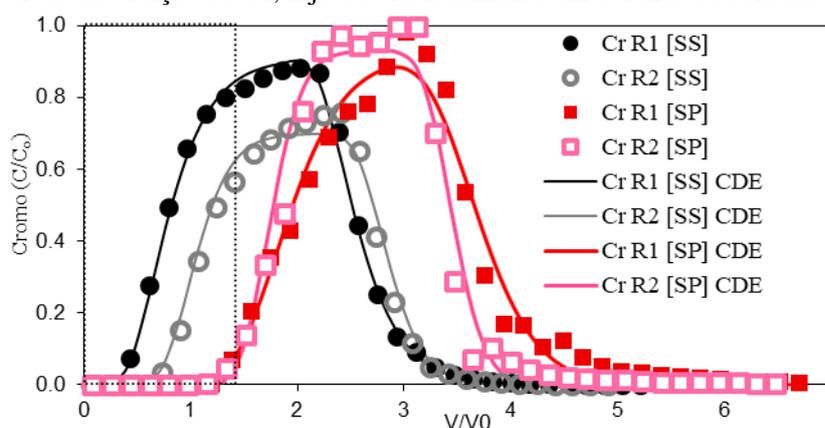
Por outro lado, observa-se que o Cr apresenta um comportamento típico de um traçador, com uma curva de eluição muito simétrica e que pode ser detectada rapidamente nos efluentes, com um fator de retardo (R) próximo a 1,0 (em condição individual).

O Cr foi utilizado em uma concentração intermediária entre Zn e Cd ( $Zn > Cr > Cd$ ). Seu potencial de transferência nos dois solos avaliados através das curvas de eluição, que mostram, quando injetados isoladamente, uma alta mobilidade com comportamento próximo ao de um traçador. No caso do solo SS, onde o Cr apresenta um R próximo a 1,0 quando injetado sozinho (sem competição), de acordo com a literatura científica, o Cr já foi usado como marcador em hidrologia.

Sua transferência foi avaliada a partir de uma única concentração ( $25 \text{ mg.L}^{-1} = 0,48 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) sob quatro condições: Condição Individual - Cr, Condição Binária - Cr [+ Zn] e Cr [+ Cd] e condição múltipla - Cr [+ Zn + Cd].

Na ausência de competição, quando o Cr é injetado isoladamente em colunas de solos SS e SP, o Cr apresenta um comportamento bastante diferente nos dois solos, como mostra a Figura 33. Primeiro, a dispersão do Cr é ligeiramente maior no solo SS do que no solo SP, como esperado com os resultados do traçador KBr. No solo SS e SP, o Cr é transportado com um retardo (R) próximo a 1,0 como um traçador de água, que corresponde a um coeficiente de distribuição sólido/solução  $K_d$  de  $0,17 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  aproximadamente no solo SP, menor do que nas isotermas de sorção (aproximadamente  $0,85 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Esse tipo de diferença na interação entre os estudos de coluna é geralmente atribuído aos efeitos de transferência de massa cinética que limitam a transferência do metal na solução, para a superfície reativa, em relação ao tempo de contato mais curto com o solo em testes de coluna do que em lotes (aproximadamente 6 horas *versus* 24 horas). A diferença de comportamento entre os dois solos está indubitavelmente ligada à diferença do teor de MO e de argila nos dois solos. De fato, sabe-se que esses dois constituintes dos solos possuem cargas predominantemente negativas nos valores de pH dos dois solos (entre pH 6 e 9). Essas cargas negativas, que são mais abundantes no solo SS, devem contribuir amplamente para a repulsão eletrostática do ânion cromato em solução pelas superfícies. Isso, portanto, torna-o móvel, pois não pode se aproximar das superfícies reativas do solo, isso explica seu comportamento próximo a de um traçador no solo SS. No solo SP, o menor teor de MO e argila, associado a concentrações significativamente mais altas de óxidos de ferro com carga positiva, facilita as interações do metal que é carregado negativamente com o solo, portanto, induzindo a uma interação significativa, resultando em claro retardo do íon cromato.

Figura 33. Curvas de eluição do Cr, injetado isoladamente em colunas de solo SS e SP do SCIAP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

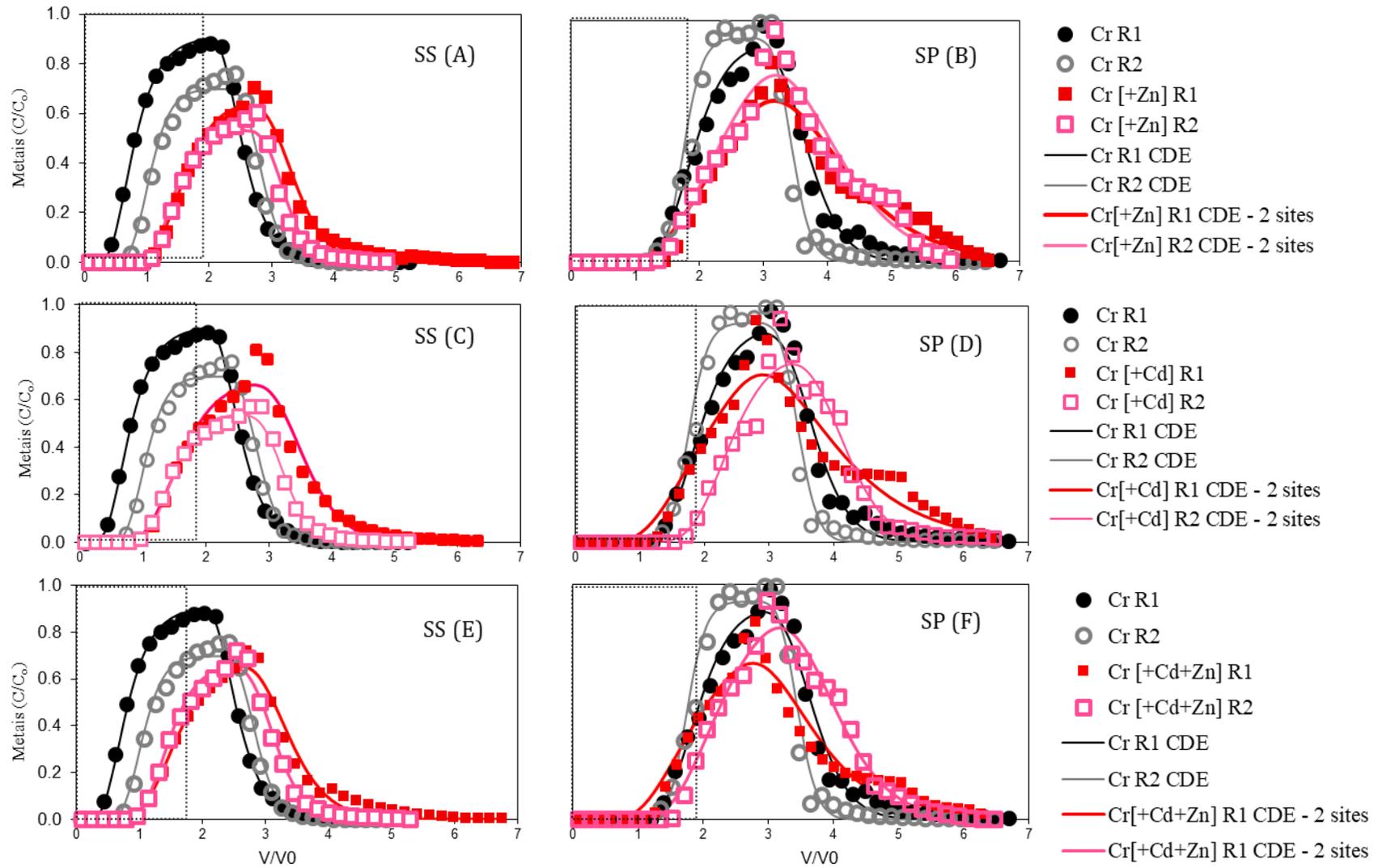
Em relação aos valores do coeficiente de dispersividade ( $D$ ), calculados nos dois solos, apresentaram 19, 12, 7 e 10  $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  para as condições Cr, Cr [+ Cd], Cr [+ Zn] e Cr [+ Zn + Cr], respectivamente, no solo SS e 5, 8, 11 e 4  $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  para Cr, Cr [+ Cd], Cr [+ Zn] e Cr [+ Zn + Cr], respectivamente no solo SP, em concordância com o observado nos traçados de KBr, que mostraram uma maior dispersividade do solo SS comparado ao solo SP. O número de Peclet indica um equilíbrio entre os processos de transporte convectivo e dispersivo.

Em competição binária com Zn ou Cd (Figura 32E e F ou 34A a D), a mobilidade do cromo é modificada nos dois solos pela presença de cada um dos metais, que têm substancialmente o mesmo efeito na transferência reativa do Cr. Surpreendentemente, o Cr vê sua mobilidade diminuir em ambos os solos (maior queda no solo SS), com o aparecimento de fatores de atraso bastante significativos, da ordem de 2 a 2,5, como pode ser visto. veja na Figura 34. Podemos inferir que, como os dois cátions (Zn ou Cd), que são carregados positivamente, são totalmente adsorvidos nos dois solos (Figura 32), eles podem modificar a carga das superfícies reativas dos solos e torná-los menos « repelentes » ao cromo. Esse efeito é maior no solo SS do que no solo SP porque o Zn e o Cd são mais adsorvidos no solo SS, como mostra a Figura 32, bem como os resultados das isotermas de sorção, em conexão com diferentes conteúdos em MO e argilas.

Os resultados obtidos com esses testes não mostraram os efeitos da adsorção competitiva dos três metais destacados na primeira parte deste trabalho, relacionados a transferência reativa de metais nos dois solos (Figura 35). Isso se deve em grande parte à alta adsorção de Zn e Cd nos dois solos, o que induziu tempos de transferência extremamente longos que inviabilizou o estudo para as condições definidas neste trabalho. As pequenas quantidades de Zn e Cd detectadas nos efluentes da coluna (aproximadamente 1% da massa injetada) não foram transportadas de maneira dissolvida, mas sim de maneira acelerada, após fixação em colóides reativos dos dois solos e que foram uma forte mobilidade próxima à de um rastreador de água.

Para poder avaliar o efeito da sorção competitiva de metais em sua mobilidade, seria necessário coletar efluentes da coluna durante quase 8 dias, o que infelizmente não foi possível em termos de tempo de trabalho experimental. Para realizar esses longos testes de transferência de coluna, seria necessário remover várias condições experimentais, o que não tornaria possível concluir todos os testes aqui apresentados.

Figura 34. Curvas de eluição do Cr, isolado ou na presença do Zn (A e B), de Cd (C e D) ou em mistura com Zn e Cd (E e F) nas colunas de solo SS e SP do SCIAP



Fonte: Assis, F. X., 2020.

Todas as curvas de eluição apresentadas acima foram ajustadas com o modelo CDE e CDE – dois sítios de sorção. Os parâmetros determinados estão todos apresentados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21. As curvas ajustadas com o modelo CDE são apresentadas nas Figuras 36 e 37 para ilustrar a qualidade dos ajustes obtidos.

Tabela 18. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE - 2 sítios, com 3 metais, nos solos SS e SP

Metais	<i>Rest</i>	<i>Ads</i>	<i>D</i>	$\beta$	$\omega$	$r^2$	$\lambda$	<i>Pe</i>	
-	%	%	(cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	-	-	-	(cm)	-	
Solo Superficial - SS									
Cr R1	100	0	46	-	-	0,997	-	1,5	
Cr R2	100	0	13	-	-	0,990	-	5,0	
Cr [+Cd] R1	100	0	10	0,31	0,05	0,977	1,49	6,7	
Cr [+Cd] R2	82	18	4	0,335	0,079	0,990	0,638	16	
<b>Cr</b> Cr [+Zn] R1	94	6	3	0,436	0,082	0,991	0,462	22	
Cr [+Zn] R2	77	24	5	0,288	0,019	0,981	0,828	12	
Cr [+Cd+Zn] R1	94	6	6	0,268	0,064	0,990	0,943	11	
Cr [+Cd+Zn] R2	87	13	7	0,288	0,024	0,991	0,986	10	
Cd R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd [+Cr] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
<b>Cd</b> Cd [+Cr] R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd [+Zn] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd [+Zn] R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd [+Cr+Zn] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Cd [+Cr+Zn] R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Solo de Profundidade – SP									
Zn R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn [+Cr] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
<b>Zn</b> Zn [+Cr] R2	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn [+Cd] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn [+Cd] R12	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn [+Cr+Cd] R1	0	100	--	--	--	--	--	--	
Zn [+Cr+Cd] R2	0	100	--	--	--	--	--	--	

Fonte: Assis, F. X., 2020.

Tabela 19. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE - 2 sítios, dos 3 metais, nos solos SS e SP

Metais	<i>Rest</i>	<i>Ads</i>	<i>D</i>	$\beta$	$\omega$	$r^2$	$\lambda$	<i>Pe</i>
-	%	%	(cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	-	-	-	(cm)	-
Solo de Profundidade - SP								
Cr R1	100	0	12	--	--	0,978	--	--
Cr R2	100	0	5	--	--	0,978	--	--
Cr [+Cd] R1	100	0	2	0,506	0,086	0,951	0,318	31
<b>Cr</b> Cr [+Cd] R2	100	0	5	0,543	0,0003	0,964	0,709	14
Cr [+Zn] R1	100	0	4	0,456	0,0988	0,975	0,180	55
<b>Cr</b> [+Zn] R2	100	0	9	0,237	0,027	0,955	1,349	7
<b>Cr</b> [+Cd+Zn] R1	100	0	6	0,313	0,062	0,972	0,868	12
<b>Cr</b> [+Cd+Zn] R2	100	0	7	0,249	0,031	0,982	1,037	10
Cd R1	0	100	--	--	--	--	--	--
Cd R1	0	100	--	--	--	--	--	--
Cd [+Cr] R1	0	100	--	--	--	--	--	--
<b>Cd</b> Cd [+Cr] R1	0	100	--	--	--	--	--	--
Cd [+Zn] R1	7	93	0,51	0,1	0,0001	0,901	0,078	127
Cd [+Zn] R1	5	95	0,51	0,1	0,0001	0,900	0,078	127
Cd [+Cr+Zn] R1	4	96	0,51	0,1	0,0001	0,860	0,77	130
Cd [+Cr+Zn] R1	6	94	0,50	0,1	0,0001	0,883	0,826	130
Zn R1	--	--	--	--	--	--	--	--
Zn R2	--	--	--	--	--	--	--	--
Zn [+Cr] R1	0,3	99,7	0,50	0,1	0,0001	0,870	0,077	130
<b>Zn</b> Zn [+Cr] R2	5	95	0,50	0,1	0,0001	0,843	0,077	130
Zn [+Cd] R1	5	95	0,50	0,1	0,0001	0,892	0,077	130
Zn [+Cd] R2	3	97	0,50	0,1	0,0001	0,900	0,077	130
Zn [+Cr+Cd] R1	4	96	0,50	0,1	0,0001	0,909	0,077	130
Zn [+Cr+Cd] R2	4	96	0,50	0,1	0,0001	0,904	0,077	130

Fonte: Assis, F. X., 2020.

Rest.: Restituição/Recuperação; Ads.: Adsorção.

Os valores de R estão próximos do valor unitário ideal (1,0) em três dos quatro testes, apenas o teste de solo R2 SS apresenta um atraso claramente mais alto (1,3), provavelmente devido a uma superestimação do volume de poros. Isso gera um valor baixo aparente de  $K_d$

(KBr de 0,06) que acaba representando uma ordem de magnitude da incerteza experimental a ser considerada em  $K_d$ .

Tabela 20. Parâmetros hidrodispersivos de metais do solo SS, ajustados pelos modelos CDE - 2 sítios

Metals	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	R	
--	--	--	-	
Solo Superficial - SS				
Cr	Cr R1	--	1,2	
	Cr R2	--	1,2	
	Cr [+Cd] R1	39,72	--	1,0
	Cr [+Cd] R2	30,50	--	4,0
	Cr [+Zn] R1	23,06	--	2,4
	Cr [+Zn] R2	6,02	--	3,5
	Cr [+Cd+Zn] R11	25,93	--	4,5
	Cr [+Cd+Zn] R21	7,74	--	3,5
Cd	Cd R1	--	--	
	Cd R1	--	--	
	Cd [+Cr] R1	--	--	
	Cd [+Cr] R1	--	--	
	Cd [+Zn] R1	--	--	
	Cd [+Zn] R1	--	--	
	Cd [+Cr+Zn] R1	--	--	
	Cd [+Cr+Zn] R1	--	--	
Zn	Zn R1	--	--	
	Zn R2	--	--	
	Zn [+Cr] R1	--	--	
	Zn [+Cr] R2	--	--	
	Zn [+Cd] R1	--	--	
	Zn [+Cd] R2	--	--	
	Zn [+Cr+Cd] R1	--	--	
	Zn [+Cr+Cd] R2	--	--	

Tabela 21. Parâmetros hidrodispersivos dos metais, no solo SP, ajustados pelos modelos CDE - 2 sítios

Metals	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	R	
--	--	--	-	
Solo de Profundidade - SP				
Cr	Cr R1	--	1,2	
	Cr R2	--	1,2	
	Cr [+Cd] R1	22,63	--	1,0
	Cr [+Cd] R2	12,25	--	4,0
	Cr [+Zn] R1	25,97	--	2,4
	Cr [+Zn] R2	9,77	--	3,5
	Cr [+Cd+Zn] R11	19,55	--	4,5

	Cr [+Cd+Zn] R21	11,27	--	3,5
	Cd R1	--	--	--
	Cd R1	--	--	--
	Cd [+Cr] R1	--	--	--
	Cd [+Cr] R1	--	--	--
Cd	Cd [+Zn] R1	0,5	--	0,5
	Cd [+Zn] R1	0,5	--	0,5
	Cd [+Cr+Zn] R1	0,5	--	1,0
	Cd [+Cr+Zn] R1	0,5	--	1,0
	Zn R1	--	--	--
	Zn R2	--	--	--
	Zn [+Cr] R1	0,5	--	1,0
Zn	Zn [+Cr] R2	0,5	--	1,0
	Zn [+Cd] R1	0,5	--	1,0
	Zn [+Cd] R2	0,5	--	1,0
	Zn [+Cr+Cd] R1	0,5	--	1,0
	Zn [+Cr+Cd] R2	0,5	--	1,0

---

#### 4.4.3 Conclusão

Nesta parte do trabalho de tese, procurou-se caracterizar a transferência reativa de três modelos de metais misturados em dois horizontes do solo a partir de um SCIEP.

Para isso, desenvolveu-se uma abordagem em colunas de laboratório, conhecida por sua robustez e facilidade de implementação. Foi usado vários sistemas de transferência em colunas saturadas, durante o tempo de residência na França, onde foi realizados todos os trabalhos experimentais de isotermas e colunas de solo. No âmbito desta tese de supervisão conjunta, conseguimos caracterizar a transferência dos 3 metais em mistura, sob diferentes condições e modelagem de tipo de dispersão de convecção aplicada (modelo CDE) quando possível. A modelagem PhreeqC, inicialmente prevista, não foi possível devido à falta de tempo. No entanto, é provável que, dados os resultados obtidos e a mobilidade muito baixa dos metais, essa modelagem não tenha melhorado significativamente os ajustes obtidos com o CDE.

As curvas de eluição obtidas nas várias condições testadas, permitiram confirmar a alta mobilidade do Cr nos dois solos, embora seja surpreendentemente maior no solo superficial, camada mais rica em MO. Isto está indubitavelmente ligado a mecanismos de repulsão eletrostática, provocado pela maior presença de cargas negativas neste solo superficial, favoráveis à mobilidade de ânions como o cromato. Além disso, o menor teor de MO, apesar de um percentual um pouco maior de argila, associado ao maior teor de óxidos de ferro com cargas positivas no solo SP, sem dúvida explica a maior adsorção do ânion cromato nesse solo. Em condições de mistura com Zn e/ou Cd, pudemos observar um mecanismo específico referente à transferência de cromo nos dois solos. De fato, na presença de zinco, cádmio ou em mistura com os dois metais, o cromo parecia muito menos móvel nos dois solos, com maiores valores de R, em quase uma unidade, especialmente no solo superficial, no qual o cromo é muito pouco retido na ausência dos outros dois metais. Esses resultados poderiam ser explicados, por efeitos eletrostáticos induzidos pela mudança nas cargas dos constituintes reativos em solos, após a adsorção de metais catiônicos concorrentes.

O zinco e o cádmio, por outro lado, apresentaram mobilidade muito baixa nos dois solos, consistente com as constantes de sorção caracterizadas na primeira parte deste trabalho. De fato, na maioria dos testes de transferência, os dois metais não saíram das colunas do solo ou em níveis muito baixos, variando entre 1 e 3% das massas injetadas e somente sob condições de mistura binária ou ternária. Dada a forte afinidade desses dois metais para os dois solos, pode-se supor que essa transferência não seja uma transferência convectiva

convencional na fase dissolvida, uma vez que os metais atravessaram a camada de solo na mesma velocidade de um traçador. Portanto, podemos supor que o zinco e o cádmio sofreram uma transferência acelerada, facilitada por sua adsorção em colóides de solos muito móveis e transportados à velocidade da água pelo fluxo. Este mecanismo, já bem conhecido hoje, poderia contribuir para a mobilização de pequenas concentrações de metais altamente reativos em solos urbanos, sujeitos a inundações frequentes, em especial em sistemas compensatórios de infiltração de águas pluviais.

Esses resultados inesperados são muito interessantes, pois mostram que a chegada de misturas de metais em solução em solos urbanos pode ter comportamentos muito diferentes, dependendo do tipo de poluente envolvido. De fato, podemos esperar mecanismos de competição por sítios de sorção, que têm o efeito de aumentar a mobilidade de outros metais (por exemplo, zinco e cádmio), mas também alterações nas propriedades de superfície dos constituintes do solo que têm o efeito de aumentar a retenção de poluentes aniônicos, beneficiando a qualidade das águas subterrâneas (caso do cromo). E, finalmente, o transporte de metais facilitado pelos colóides do solo ainda pode modificar o comportamento global dos poluentes, com uma forte aceleração de sua transferência.

## 5 CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Existem poucos estudos sobre adsorção e mobilidade de metais pesados em solos tropicais no Brasil, e esses estudos nem sempre fornecem uma explicação integrada da dinâmica dos metais no ambiente urbano, especialmente em solos. O estudo realizado se torna ainda mais importante, quando se leva em consideração a grande diversidade de solos tropicais no Brasil, em conexão com a grande diversidade de clima e geologia no Brasil, especialmente em um contexto de um Sistemas Compensatórios de Infiltração de Água da Chuva (SCIAP).

Os principais objetivos desta tese foram melhorar nossa compreensão do papel dos SCIAP's, na mobilização de poluentes metálicos associados ao escoamento de águas pluviais em áreas tropicais e avaliar em particular a influência de misturas metálicas, transportadas pelo escoamento sobre o risco de contaminação das águas subterrâneas.

Para atingir esses objetivos, desenvolveu-se uma abordagem combinada de lotes e testes de coluna de laboratório em condições perfeitamente controladas. Os objetos dos modelos selecionados para o estudo foram: (i) duas camadas de um solo urbano coletados de um SCIAP construído em parque de estacionamento do CTG da Universidade UFPE em Recife e (ii) como poluentes modelos, três metais catiônicos e aniônicos, zinco, cromo e cádmio.

Em uma primeira parte, foi identificado, quantificado e modelado os mecanismos de retenção de metais na mistura nos dois solos, comparando o comportamento dos três metais modelos, isoladamente ou em misturas binárias ou ternárias e com diferentes proporções de concentrações iniciais em os dois solos, com propriedades diferentes.

Em uma segunda parte, desenvolvemos uma abordagem da dinâmica de sistemas de colunas de solo que permitiu caracterizar e quantificar os mecanismos de transferência reativa de metais isolados ou em misturas binárias ou ternárias nos dois solos saturados (representativos das condições de inundação). Uma modelagem do tipo de dispersão por convecção foi aplicada para caracterizar a transferência hidrodispersiva nos dois solos, a fim de prever os riscos de transferência desses metais para o lençol freático, particularmente em condições de frequentes alagamentos na cidade do Recife.

Compreender e modelar os principais processos envolvidos na transferência reativa de poluentes metálicos nos SCIEPs, é uma condição essencial para o desenvolvimento de uma ferramenta preditiva para o gerenciamento do escoamento de águas pluviais.

Na primeira parte deste trabalho de tese, mostrou-se que os metais modelos, são rapidamente adsorvidos nos dois solos com cinética de sorção rápida (<10h), o que é bastante tranquilizador, pois as transferências são rápidas nos solos do SCIAP. Além disso, o cromo, que é sensível ao potencial redox, passa por algumas horas após processos de transformação química que levam à modificação de sua especiação, com a formação de cromo moderadamente solúvel (III).

As isotermas de sorção dos 3 metais foram estabelecidas sob diferentes condições (sorção não competitiva individual ou sorção competitiva binária ou ternária e proporções variáveis de concentrações de metais) para avaliar a capacidade de sorção dos metais nos dois solos e quantificar as constantes de reações correspondentes usando os modelos linear e Langmuir. Os resultados das isotermas de adsorção mostraram geralmente uma sequência de afinidade de metais do tipo  $Cd = Zn > Cr$ . O solo superficial (SS) apresentou maior afinidade pelos metais catiônicos, em grande parte devido aos níveis mais altos de matéria orgânica e argilas. O solo SP tem um teor mais elevado de óxidos de ferro, o que é favorável à retenção de substâncias químicas aniônicas, como o cromo (na forma de cromato).

As numerosas isotermas de sorção de metais, obtidas nas várias condições experimentais testadas, sem concorrência ou com sorção competitiva, permitiram demonstrar uma forte adsorção de zinco e cádmio nos dois solos (constantes da afinidade de Langmuir e densidades do local bem como forte concorrência na solução entre esses dois metais, que provavelmente ocupam os mesmos sítios de troca reativos nos dois solos. O cromo, por outro lado, é pouco adsorvido nos dois solos (aproximadamente 100 vezes menos que os metais catiônicos) nos quais apresentam isotermas de sorção linear em toda a faixa de concentrações testadas, o que não permitiu determinar um número máximo de sítios de sorção ( $S_{max}$ ), no solo. Ele não é retido nos mesmos locais de solo reativo que Zn ou Cd e, portanto, não compete com eles pelos seus locais de adsorção. Dada a sua baixa afinidade para os dois solos, o cromo, sem dúvida, possui alta mobilidade e disponibilidade no ambiente, especialmente nos solos do SCIAP. Portanto, o cromo tem o maior potencial de transferência dos três metais e pode ser considerado como o maior risco de contaminação das águas subterrâneas, como foi confirmado na seção sobre transferências.

Nossos resultados também mostraram que a adsorção de zinco e cádmio é muito bem ajustada pelo modelo de Langmuir, usando a mesma constante de sorção para os dois metais.

Essa modelagem, que é bastante simples para 1 ou 2 sítios, fornece resultados muito representativos em termos de ajuste dos dados em todas as condições testadas. Permiteu validar as várias hipóteses testadas em relação aos mecanismos de competição observados, que estão amplamente sob o controle simultâneo do número total de locais disponíveis para sorção,  $S_{max}$ , em cada solo e das concentrações relativas iniciais dos dois metais (assumindo cinética comparável). Assim, foi reproduzido facilmente a forte dominância da adsorção de zinco em todas as condições, devido a maior concentração no meio, como é frequentemente observado em condições reais de campo. No entanto, essa dominância não é sistemática, pois quando a taxa de concentração é revertida, é o cádmio que adsorve prioritariamente, limitando a adsorção de zinco e promovendo sua mobilidade no solo. Portanto, podemos prever a partir desses resultados que mecanismos competitivos de sorção são a regra em ambientes naturais sujeitos a poluição mista muito diversificada, mas que os poluentes mais retidos no solo serão, na maioria das vezes, os mais concentrados ou aqueles com maior afinidade pelos sítios de sorção. A consequência deve ser, um aumento sistemático da mobilidade dos metais menos concentrados ou menos afins para o solo. A abordagem teórica utilizada neste trabalho, baseada no conceito de Langmuir, torna possível levar em conta, de maneira simples, esses diferentes mecanismos, incluindo os mais complexos com sorção competitiva, o que simplesmente não seria possível com uma abordagem de tipo  $K_d$  (linear) ou  $K_f$  (Freundlich), porque não consideram a densidade máxima dos locais de sorção de cada solo, essencial para representar corretamente os mecanismos que controlam a adsorção competitiva de cada poluente no solo. Na próxima parte, focaremos em verificar se esses mecanismos competitivos de sorção têm um efeito significativo na transferência reativa dos 3 metais misturados nas colunas do solo.

Na 2ª parte da tese, foi usado vários sistemas de transferência em colunas de duas camadas de solos em meio saturado (em paralelo devido ao tempo limitado de permanência na França no âmbito desta tese co-supervisionada), para caracterizar a transferência dos 3 metais como uma mistura sob diferentes condições experimentais. Também foi aplicado uma modelagem de tipo de convecção-dispersão (modelo CDE) quando possível. A modelagem PhreeqC inicialmente prevista, mais precisa em termos de geoquímica, não foi possível devido à falta de tempo.

A abordagem da coluna de laboratório, conhecida por sua robustez e facilidade de implementação, permitiu demonstrar, monitorando as concentrações de metais nos efluentes da coluna, que o cromo é mais móvel no solo superficial (ainda mais rico em MO) do que em solos profundos, provavelmente ligado a mecanismos de repulsão eletrostática devido a uma

carga geral mais negativa dos constituintes do solo de superfície (mais MO e argilas com cargas negativas), responsável por repulsões eletrostáticas do ânion cromato, promovendo sua mobilidade. Em solo profundo, o alto teor de óxidos de ferro com cargas positivas, pelo contrário, favorece a retenção de metais aniônicos. Em condições de mistura de cromo com Zn e/ou Cd, foi observado que o cromo é muito menos móvel nos dois solos, com fatores de retardo aumentados em quase uma unidade, principalmente no solo superficial, em que o cromo é muito pouco retido na ausência dos outros dois metais. Estes resultados confirmam a importância dos mecanismos físicos eletrostáticos, uma vez que se pode supor que o carregamento de superfícies reativas de solos com cátions (cargas positivas) ligadas à adsorção dos 2 metais concorrentes promove a retenção de ânions nos solos. É sem dúvida um mecanismo predominante nos fenômenos de transferência de misturas de poluentes em meios porosos, uma vez que a maioria dos poluentes possui cargas elétricas positivas ou negativas em valores ambientais de pH entre 5 e 9.

Zn e Cd, por outro lado, apresentaram mobilidade muito baixa nos dois solos, em coerência com as constantes de sorção caracterizadas na primeira parte da tese. Esses dois metais não puderam ser detectados nos efluentes da superfície do solo. Por outro lado, em condições de mistura binária ou ternária, uma pequena parte da massa injetada de metais (1 a 3%) foi recuperada nos efluentes após uma transferência muito rápida na mesma velocidade de um traçador de água. Estes resultados mostram que os dois contaminantes metálicos não são transportados na fase dissolvida, mas adsorvidos em colóides móveis do solo profundo, dada sua forte afinidade pelos constituintes dos dois solos. Esse mecanismo de transferência acelerada de poluentes, agora bem conhecido e demonstrado para muitos metais, poderia contribuir para a mobilização de pequenas, mas regulares e significativas quantidades de metais altamente reativos em solos urbanos, sujeitos a inundações frequentes, especialmente em sistemas compensatórios de infiltração de chuva.

Esses resultados inesperados são muito interessantes, pois mostram que a chegada de misturas de metais em solução em solos urbanos pode induzir comportamentos muito diferentes, dependendo do tipo de poluente envolvido. De fato, podemos esperar observar mecanismos de competição por sítios de sorção, que têm o efeito de aumentar a mobilidade de outros metais (por exemplo, zinco e cádmio), mas também alterações nas propriedades de superfície dos constituintes do solo que têm o efeito de aumentar a retenção de poluentes aniônicos, beneficiando a qualidade das águas subterrâneas (caso do cromo). Finalmente, o transporte de metais facilitado pelos colóides do solo pode modificar ainda mais o comportamento geral dos poluentes, com uma forte aceleração de sua transferência. Concluindo, podemos dizer que a

presença em solos urbanos de um SCIAP de camadas com propriedades diferentes, poderia ser uma estratégia muito boa para a adsorção direcionada de diferentes tipos de poluentes presentes no escoamento de águas pluviais.

Como em qualquer trabalho de tese, novas questões surgem com os resultados obtidos. Em termos de perspectivas para este trabalho, dois pontos principais poderiam ser desenvolvidos: é claro que a realização de testes de transferência reativa por períodos mais longos, possibilitando, em particular, verificar se os metais injetados poderiam atravessar efetivamente os dois horizontes do solo, deve ser realizado a curto prazo, nas condições já testadas. A dificuldade reside principalmente na capacidade de realizar testes de transferência em colunas por longos períodos, o que pode corresponder a várias dezenas de volumes de poros do solo.

O segundo ponto importante será a transposição da modelagem PhreeqC para a transferência de testes, uma vez que essa modelagem provou ser muito eficaz e perfeitamente adequada às perguntas feitas na primeira parte da tese. Por falta de tempo, não foi possível aplicar aos testes de coluna apresentados aqui, mas isso pode ser realizado em um prazo muito curto, nas próximas semanas.

## REFERÊNCIAS

- ABD-ELFATTAH, A. & WADA, K. **Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials.** *J. Soil Sci.*, 32:271-283, 1981.
- AIN THORNTON. **Metal contamination of soils in u.k. urban gardens: implications to health.** Applied Geochemistry Research Group, Department of Geology, Imperial College, Prince Consort Road, London, SW7 2BP, U. K. J. W. Assink et al. (eds.), *Contaminated Soil* © Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht 1986.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O.A. **Isotermas de adsorção de Freundlich para o Cromo (III) em Latossolos.** *Scientia Agricola*, v.58, n.3, p.567-572, jul./set. 2001.
- ANDREAS KUBIERA; RICHARD T. WILKINB; THOMAS PICHLERA. **Cadmium in soils and groundwater.** A review. *Applied Geochemistry* 108, 104388. 2019.
- ANGRILL, S.; PETIT-BOIX, A.; MORALES-PINZÓN, T.; JOSA, A.; RIERADEVALL, J.; GABARRELL, X. **Urban rainwater runoff quantity and quality—A potential endogenous resource in cities.** *Journal of Environmental Management*, 189, 14–21. 2017.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. **Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems.** *Appl. Geochem.* 22 (11), 2375–2380. 2007.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. D. **Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems.** *Applied Geochemistry*, v. 22, n. 11, p. 2375–2380, nov. 2007.
- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. **Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils.** *Geoderma*, v.133, n.3-4, p.151-159, 2006.
- Aspectos Construtivos e de Uso na Eficiência de Revestimentos com Superfícies Permeáveis.** RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos Volume 14 n.1. 123-134. 2009.
- B.J. ALLOWAY. **Heavy Metals in Soils.** Blackie Academic and Professional, London, 2nd edn.1995.
- BENEDETTI, M. F. **Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model.** *Environ Sci & Technol*, 29, n. 2, p. 446–457, fev. 1995.
- BORROK, D.; TURNER, B. F.; FEIN, J. B. **A universal surface complexation framework for modeling proton binding onto bacterial surfaces in geologic settings.** *American Journal of Science*, v. 305, n. 6–8, p. 826–853, 1 jun. 2005.
- BALDOTTO, M. A. et al. **Estoque e frações de carbono orgânico e fertilidade de solo sob floresta, agricultura e pecuária.** *Revista Ceres*, Viçosa, v. 62, n. 3, p. 301-309, Maio/Jun. 2015.

BAPTISTA, M.B.; NASCIMENTO N.O.; BARRAUD S. **Técnicas Compensatórias em Drenagem Urbana**. Porto Alegre: ABRH, 266 p. 2005.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances**. I. Computations from nitrogen isothermas. *Journal of the American Chemical Society*, 73: 373-379, 1951.

BARRETT M. E. **Performance comparison of structural stormwater best management practice**. *Water Environ Res* 77(1):78–86, 2005.

BARRETT M.E. **Comparison of BMP performance using the international BMP Database**. *J Irrig Drain Eng* 134(5):556–561. 2008.

BARRETT M.E, TAYLOR S. **Retrofit of storm water treatment controls in highway environments**. Proceedings of the 5th International Conference of Sustainable Techniques Strategies in Urban Water Management, Lyon p 243–250, 2004.

BARRET, M.E.; MALINA, J.F.; CHARBENEAU, R.J.; WARD, G.H. **Characterization of Highway Runoff in the Austin, Texas Area**. Technical Report CRWR 263. Center for Research in Water Resources, Austin, Texas, USA. 1995.

BARRET, M.E.; IRISH JR., L.B.; MALINA JR.; J.F., CHARBENEAU, R.J. **Characterization of highway runoff in the Austin, Texas area**. *J. Environ. Eng.* 124 (2), 131–137. [http:// dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372.124:2\(131\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372.124:2(131)). 1998.

BENJAMIN, M.M. AND LECKIE, J.O. **Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide**. *J. Colloid Interface Sci.*, 79, pp.209-221. 1981.

BOEIRA, R. C. **Uso de lodo de esgoto como fertilizante orgânico: disponibilização de nitrogênio em solo tropical**. Jaguariúna: EMBRAPA, 3 p. (Comunicado técnico, n. 12 ). 2004.

BÖTTCHER, J. **Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms**. *European Journal of Soil Science*, v.48, n.2, p.379-386, 1997.

BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B. **A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite part II: Modelling**. *J. Contam. Hydrol.* 27, 223-248. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00007-7). 1997.

BRAD, H. **Heavy metals in the environment: origin**. Interaction and remediation. Academic Press, Amsterdam, Elsevier, 2005.

BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. **X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification**. In: Brindley, G.W; Brown, G. London: Mineralogical Society, chapter 5, p. 305-360. 1980.

C. Y. JIM. **Physical and chemical properties of a Hong Kong roadside soil in relation to urban tree growth**. *Urban Ecosystems*, 2, 171–181. Kluwer Academic Publishers, 1998.

CAUSSE, B. et al. **Xanthan exopolysaccharide: Acid–base reactivity related to structure and conformation. A model for understanding the reactivity of degraded and colloidal soil organic matter.** *Chemical Geology*, v. 359, p. 150–158, nov. 2013.

CAUSSE, B. et al. **Xanthan exopolysaccharide: Cu<sup>2+</sup> complexes affected from the pH-dependent conformational state; implications for environmentally relevant biopolymers.** *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 7, p. 3477–3485, 5 abr. 2016.

CASTELLAN, G. **Fundamentos da Física-Química.** LTC, Rio de Janeiro, 2008.

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

CHEN PY. **Table of key lines in X-Ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks.** Dept. of Natural resources, (Indiana USA). Geological Survey occasional paper no 21, p 67. 1977.

CHEN J. Y.; C. Y. TANG; Y. SAKURA; A. KONDOH; Y. J. SHEN. **Groundwater flow and geochemistry in the lower reaches of the Yellow River: a case study in Shandong Province, China.** *Hydrogeology Journal*, 10:587–599. DOI 10.1007/s10040-002-0214-8. 2002.

CHEN, A. H.; LIU, S. C.; CHEN, C. Y. **Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin.** *Journal of Hazardous Materials*, 154, 184–191. 2008.

CHITRESH SARASWAT; PANKAJ KUMAR; BINAYA KUMAR MISHRA. **Assessment of stormwater runoff management practices and governance under climate change and urbanization: An analysis of Bangkok, Hanoi and Tokyo.** *Environmental Science & Policy* 64 101–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2016.06.018>. 2016.

CHOCAT, B. (coordonateur). **Encyclopédie hydrologie urbaine et assainissement.** Paris (France) : technique et documentation, 1136 p. 1997.

CHOCAT, B. **Le rôle possible de l'urbanisation dans l'aggravation du risque d'inondation: l'exemple de l'Yseron à Lyon.** *Revue de géographie de Lyon*, v. 72, n. 4, p. 273-280, 1997.

CHRISTENSEN, T.H. **Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII. Correlation with soil parameters.** *Water Air Soil Pollut.* 44: 71-82. 1989.

CHRISTENSEN, T.H. **Cadmium soil sorption at low concentrations: V. Evidence of competition by other heavy metals.** *Water Air Soil Pollut.* 34 (3), 293–303. 1987.

COATS, K.H. & SMITH, B.D. **Dead-end pore volume and dispersion in porous media.** *Soc. Pet. Eng. J.*, 4:73-84, 1964.

COUTINHO, A.P. **Pavimento Permeavel como técnica Compensatoria de Drenagem Urbana na Cidade de Recife**. Dissertação, 132 p. Recife, Estado de Pernambuco – Brasil, agosto, 2011.

COUTINHO, A.P.; LASSABATERE, L.; WINIARSKI, T.; CABRAL, J.J.S.P.; ANTONINO, A.C.D.; JARAMILLO, R.A. **Vadose Zone Heterogeneity Effect on Unsaturated Water Flow Modeling at Meso-Scale**. Journal of Water Resource and Protection. 7, 353-368. 2015.

CRAUL, P.J. **Urban soil in landscape design**. New York: John Wiley, 1992.

CRAUL, P.J. **Urban Soil in Landscape Design**. Wiley, New York, 1992.

CRAUL, P.J. **Urban soils: Applications and practices**. New York : John Wiley, 366p. 1999.

C. K. JAIN AND D. RAM. **Adsorption of metal ions on bed sediments**. Hydrological Sciences Journal, 42:5, 713-723. DOI: 10.1080/02626669709492068 To link to this article: <https://doi.org/10.1080/02626669709492068>. 1997.

D. ARCHUNDIA; C. DUWIG; L. SPADINI; G. UZU; S. GUÉDRON; M. C. MOREL; R. CORTEZ; O. RAMOS RAMOS; J. CHINCHEROS; J. M. F. MARTINS. **How Uncontrolled Urban Expansion Increases the Contamination of the Titicaca Lake Basin (El Alto, La Paz, Bolivia)**. Water Air Soil Pollut. 228: 44 DOI 10.1007/s11270-016-3217-0. 2017.

DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. **Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide**. New York: Wiley, 1990.

DA SILVA, A.C.; ARMINDO, R.A.; DOS SANTOS BRITO, A.; SCHAAP, M.G. SPLINTEX: A DÄHN, R.; BAEYENS, B.; BRADBURY, M.H. **Investigation of the different binding edge sites for Zn on montmorillonite using P-EXAFS – the strong/weak site concept in the 2SPNE SC/CE sorption model**. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 5154-5168. 2017.

DAI, J.; YANG, H.; YAN, H.; SHANGGUAN, Y. G.; ZHENG, Q.; CHENG, R. S. **Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the 44 J. WANG AND S. ZHUANG removal of copper(II)**. Chemical Engineering Journal 166(3), 970–977. doi:10.1016/j.cej.2010.11.085. 2011.

DAMIEN TEDOLDI; GHASSAN CHEBBO; DANIEL PIERLOT; YVES KOVACS; MARIE-CHRISTINE GROMAIRE. **Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems**. A literature review. Science of the Total Environment 569–570. 904–926. 2016.

DAVID L. PARKHURST; C.A.J. APPELO. **User's guide to phreeqc (version 2)— a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**. Water-Resources Investigations Report 99-4259. Denver, Colorado. <http://www.xs4all.nl/~appt/index.html>. 1999.

DE KIMPE, C.R., MOREL, J.L. **Urban soil management: a growing concern**. Soil Sci. 165, 31–40. 2000.

DIOGO COSTAA; PAOLO BURLANDOC; CINDY PRIADID. **The importance of integrated solutions to flooding and water quality problems in the tropical megacity of Jakarta.** *Sustainable Cities and Society* 20. 199–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2015.09.009>. 2016.

DIXON, J.B. **Kaolin and serpentine group minerals.** In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). *Mineral in soil environments*. 2 ed. Madison: Soil Science Society America, p. 729–788, 1989.

DOUAY, F.; PELFRENE, A.; PLANQUE, J. FOURRIER, H.; RICHARD, A.; ROUSSEL, H.; GIRONDELLOT, B. **Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter.** Part1: metal concentrations in soils, agricultural crops, and home grown vegetables. *Environ. Monit. Assess.*185,3665–3680. 2013.

DUDKA, S.; ADRIANO, D.C.; **Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review.** *J.Environ.Qual.*26,590–602.1997.

E.F. COVELO; F.A. VEGA; M.L. ANDRADE. **Competitive sorption and desorption of heavy metal by individual soil components.** *Journal of Hazardous Materials* 140 308–315. 2007.

ELBANA, T.A.; SELIM, H.M.; AKRAMI, N.; NEWMAN, A.; SHAHEEN, S.M.; RINKLEBE, J. **Freundlich sorption 479 parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: influence of kinetics.** *Geoderma*, 480 324, 80–88. 2018.

ELLIOT, A.A.; LIBERC, M.R.; HUANG, C.P. **Competitive adsorption of heavy metals by soils.** *Journal of Environmental Quality*, 15:214-219. 1986.

ELLIOTT H.A.; BROWN G.A. **Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb polluted soils.** *Water Air Soil Pollut* 45(3–4):361–369. 1989.

ELLIS B.; HARROP O.; REVITT M. **Hydrological control of pollutant removal from highway surface.** *Water Research*, 20 (5), 589-595, 1986.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212p. 1997.

EMLURB – Empresa de Manutenção e Limpeza Urbana. **Manual de drenagem urbana da cidade do Recife.** In: ABF Engenharia, Serviço e Comércio LTDA. **Estudo elaboração dos estudos de concepção para gestão e manejo de águas pluviais e drenagem urbana do Recife.** Recife, 2014.

**Environment: origin, interaction and remediation.** Elsevier Academic Press, San Diego, 2005.

ESTELLE ROTH; VALÉRIE MANCIER; BERNARD FABRE. **Adsorption of Cd on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature.** *Geoderma* 189-190. 133-143. 2012.

ECHEVERRIA J.C.; M.T. MORERA; C. MAZKIARIN; J.J. GARRIDO. **Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments.** Environ Poll. 101. 275284. 1998.

EVANS RC. **An introduction to crystal chemistry.** Cambridge University Press; 1966.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. **Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil.** Revista brasileira de geociências, v. 39, p 494-506, 2009.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M. Micas. In: Dixon, J.B. & Weed, S.B. **Minerals in soil environments.** Madison, Soil Sci. Soc. of Am. p.551-634. 1989.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Mineral in soil environments.** 2.ed. Madison: SSSA cap.12, p.551-634: Micas.

FARIDAH H. WERE; M. CHARLES MOTURI; GODFREY A. WAFULA. **Chromium Exposure and Related Health Effects among Tannery Workers in Kenya.** J Health & Poll. 4, No. 7 — October 2014.

FIGUEIREDO, C. C. **Compartimentos da matéria orgânica do solo sob sistemas de manejo e vegetação natural de cerrado.** 100p. Tese (Doutorado em Agronomia)- Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

FIGUEIREDO, C. C.; RESCK, D. V. S.; CARNEIRO M. A. C. **Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native Cerrado.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 34, n. 3, May/June 2010.

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

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. DE; SPOSITO, G. **Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados.** Scientia Agricola, 58: 627-646, 2001.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; J.C.L. **Competitive adsorption of Zinc, Cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils.** Communications of Soil Science and Plant Analysis, v.31, n. 17/18, p.2939-2958, 2000.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M. AND QUIRK, J.P. **The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn, on goethite.** J. Soil Sci. 27: 154-166. 1976.

FREITAS, I. C. V.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, B.WENDLING. **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.

G. BERTRAND; R. HIRATA; H. PAUWELS; L. CARY; E. PETELET-GIRAUD; E. CHATTON; L. AQUILINA; T. LABASQUE; V. MARTINS; S. MONTENEGRO; J. BATISTA; A. AUROUET; J. SANTOS; R. BERTOLO; G. PICOT; M. FRANZENF; R.

HOCHREUTENER; G. BRAIBANT. **Groundwater contamination in coastal urban areas: Anthropogenic pressure and natural attenuation processes.** Example of Recife (PE State, NE Brazil). *Journal of Contaminant Hydrology* 192. 165–180. 2016.

GABER, H.M.; INSKEEP, W.P.; COMFORT, S.D. & WRAITH, J.M. **Nonequilibrium transport of atrazine through intact soil cores.** *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:60-67, 1995.

GE, Y.; MURRAY, P.; WENDERSHOT, W.H. **Trace metal speciation and bioavailability in urban soils.** *Environmental Pollution*, v.107, p.137-144, 2000.

GERSHON, N. D. and A. NIR. **Effects of boundary conditions of models of tracer distribution in flow through porous mediums.** *Water Resources Research*. V. 5, n°. 4, pp. 830-839, 1969.

GILLHAM, R. W., **Physical processes and mathematical models of contaminant migration, Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments.** Colorado State University, 1981.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S. & NETTO, A.R. **Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils.** *Soil Sci Soc Am* 65:1115-1121, 2001.

GONÇALVES, V. C.; CARVALHO, S. A.; PEREIRA, T. **Adsorção de cádmio em solos cauliniticos.** *Revista da FZVA*, v. 15, n. 2, pp. 01-10, 2008.

GROVE J.H; ELLIS B.G. **Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium.** *Soil Science Society of America Journal* 44, 238-242. 1980.

GUINÉ, V. **Zinc Sorption to Three Gram-Negative Bacteria: Combined Titration, Modeling, and EXAFS Study.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, n. 6, p. 1806–1813, 9 fev. 2006.

H.A. ELLIOT; M.R. LIBERATI; C.P. HUANG; J. ENVIRON. Qual. 15. 214. 1986.

H.B. BRAD. **Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents.** *J. Colloid Interf. Sci.* 277. 1–18. 2004.

HARTER, R.D.; **Effect soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel.** *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 679-683. 1983.

HASSETT, J.J.; BANWART, W.L. **The sorption of nonpolar organics by soils and sediments.** In: Sawhney, B.L. & Brown, K. (Eds.), *Reactions and movement of organic chemicals in soils.* Madison, EUA: Soil Science Society of America, v. 22 de Special Publication, p. 31-44, 1989.

H. HOH; W. STUMM, *J. Colloid Interface Sci.* 55. 281. 1976.

HARTER, R.D.; R. NAIDU. **An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:597-612. 2001.

HASSELBACH, R. **Leistungsfähigkeit von Pflanzenkläranlagen im Mischsystem mit Lavasand als Filtersubstrat.** (Dissertation – Thesis) University of Kaiserslautern, Schriftenreihe des Fachgebiets Siedlungswasserwirtschaft, 35, pp. 1–232 (in German). 2013.

HERMS, U.; BRUMMER, G. **Solubility and retention of heavy-metals in soils.** Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde 147, 400–424. 1984.

HICKEY, M.G.; KITTRICK, J.A. **Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soil and sediments containing high levels of heavy metals.** J. Environ. Qual., 13, 371 – 376, 1984.

Hinz, C. **Description of sorption data with isotherm equations.** Geoderma, v.99, p. 225-243, 2001.

HINZ, C.; SELIM, H.M. **Transport of zinc and cadmium in soils: experimental evidence and modeling approaches.** Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 1316–1327. 1994.

HIRATA, R.; FOSTER, S.; OLIVEIRA, F. **Águas subterrâneas urbanas no Brasil.** Instituto de Geociências. FAPESP. São Paulo. 111pp. 2016.

HOLM, P.E.; CHRISTENSEN, T.H.; TJELL, J.C.; MC GRATH, S.P. **Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions.** Journal of Environmental Quality 24, 183–190. 1995.

HUI MING; RAVI NAIDUA; BINOY SARKAR; DANE T. LAMBA; YANJU LIU; MALLAVARAPU MEGHARAJ; DONALD SPARKS. **Competitive sorption of cadmium and zinc in contrasting soils.** <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.01.021>. Geoderma 268. 60–68. 2016.

IBGE. Economia, Produto Interno Bruto dos Municípios. **Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Contas Nacionais.** Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em 28/05/2011.

In Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P. da; van Raij, B.; Abreu, C.A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS. 5: 89-124. 2001.

IVAN SEKOVSKI; ALICE NEWTON; WILLIAM C. DENNISON. **Megacities in the coastal zone: Using a driver-pressure-state-impact-response framework to address complex environmental problems.** Estuarine, Coastal and Shelf Science 96. 48 - 59. 2012.

IVANOVSKY A.; A. BELLES; J. CRIQUET; D. DUMOULIN; P. NOBLE; C. ALARY; G. BILLON. **Assessment of the treatment efficiency of an urban stormwater pond and its impact on the natural downstream watercourse.** Journal of Environmental Management 226 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.015>. 2018.

MELLO, I.S.; CARVALHO, M.A.; FERREIRA, J.N.; COGO, J.M.; SILVA, R.A.R.; GUERRA, D.L. **Revisão Sobre Argilo Minerai s e Suas Modificações Estruturais com Ênfase em Aplicações Tecnológicas E Adsorção - Uma Pesquisa Inovadora em Universidades.** Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

JAMIN P.; J. DUJARDIN; S.CRÈVECOEUR; C.HÉRIVAUX; W.DEJONGHE; F.DOLLE; PH.ORBAN; S. COLOMBANO; L.DIELS; J.-P. THOMÉ; O.BATELAAN; F.CANTERS; A.DASSARGUES and S.BROUYÈRE. **Flux-based risk assessment of the impact of contaminants on water resources and ecosystems "FRACWECO"**. Final Report. Brussels: Belgian Science Policy Office – 75 p. 2012.

JACSKON, M. L. **Soil chemical analysis: advance Course**. 29. ed. Madison, 1975.

CABRAL, J.; SANTOS, L.; GAMA, A. **Avaliação da Qualidade das Águas Pluviais Urbanas num bairro em Recife**. Journées Franco-bresiliennes en Hydrologie Urbaine, Paris, France. <hal-01075047>. 2010.

JIM, C.Y. **Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong ong**. Landscape and Urban Planning, Amsterdam, v.40, n.1, p.235-249, 1998.

JINYAN NING; YANG JIAO; JIAO ZHAO; LIFEN MENG and YALING YANG. **Cloud point extraction–flame atomic absorption spectrometry method for preconcentration and determination of trace cadmium in water samples**. Water Science & Technology, 70.4, doi: 10.2166/wst.2014.263. 2014.

JUN ZHU; PIGNA, M.; COZZOLINO, V.; CAPORALE, A.G.; VIOLANTE, A. **Competitive sorption of copper(II), chromium(III) and lead (II) on ferrihydrite and two organomineral complexes**. Geoderma 159. 409–416. 2010.

KABATA-PENDIAS A.; PENDIAS H. **Trace elements in soils and plants, 3rd edn**. CRC Press LLC, Boca Raton, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. and PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants. Boca Raton**. CRC Press, 315p. 1984.

KABATA-PENDIAS, A. AND PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 413p. 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B.**Trace Elements from Soil to Human**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 2007.

VALKO, Klaudia Jomova Marian. **Advances in metal-induced oxidative stress and human disease**. K. Jomova, M. Valko / Toxicology 283 65–87. doi:10.1016/j.tox.2011.03.001. 2011.

KÔEPPEN, W. **Sistema Geográfico dos Climats**. Notas e Comunicações de Geografia. 12: 4-29, 2004.

KUMAR BHUPANDER AND MUKHERJEE D. P. **Assessment of Human Health Risk for Arsenic, Copper, Nickel, Mercury and Zinc in Fish Collected from Tropical Wetlands in India**. Advances in Life Science and Technology www.iiste.org ISSN 2224-7181 ISSN 2225-062X Vol 2, 2011.

KUO S.; HEILMAN P.E.; BAKER A.S. **Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter**. Soil Sci 135:101–109, 1983.

KARICKHOFF, S.W. **Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.** Chemosphere, 10: 833-846, 1981.

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

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoff e.K.** Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24:1-39. 1898.

LARSBO, M.; JARVIS N.J. **MACRO. A Model of Water Flow and Transport in macroporous Soil. Technical description.** Emergo, 6. Swedish Univ. of Agricult. Sci., Dept. of Soil Sci., Uppsala, Sweden. (48 pp.), 2003.

LARSBO, M., JARVIS, N.J. **Simulating solute transport in a structured field soil: uncertainty in parameter identification solute transport in a structured field soil: uncertainty in parameter identification and predictions.** Journal of Environmental Quality 34 (2), 621-634, 2005.

LEPSCH, I.F. **Formação e Conservação dos solos.** 2th ed. São Paulo: Oficina de Textos. 2010.

LING LIUA; SIQI WANGB; XIAOPING GUOC; HONGJIE WANGA. **Comparison of the effects of different maturity composts on soil nutrient, plant growth and heavy metal mobility in the contaminated soil.** Journal of Environmental Management 250. 109525. 2019.

LINHARES, L.A.; FILHO, F.B.E.; LANHEZ, R.; SANTOS, E.A. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de Cádmiio e Chumbo em diferentes classes de solos brasileiros.** Revista Tecnológica, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIMOUSIN, G. et al. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.** Applied Geochemistry, v. 22, n. 2, p. 249-275, fev. 2007.

LU, Y. **Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China.** Geoderma, v.1976, p.1-11, 2003.

LUCAS, A. H.; BARBOSA, A. P.; MORUZZ, R.B. **Modelagem de um Sistema Filtro-Vala-Trincheira de Infiltração pelo Método de PULS Adaptado para Calibração de Parâmetros.** RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos Volume 18 n.2 – br/Jun, 225-236, 2013.

LUO, C.; LIU, C.; WANG, Y.; LIU, X.; LI, F.; ZHANG, G.; LI, X. **Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China.** J. Haz. Mat 186: 481-490. 2011.

MARTINS J.M. **Microbiogéochimie, transfert réactif et impact des micropolluants dans les sols.** Approche couplée multi échelles et modélisation. Habilitation à Diriger des Recherches en Environnement. Univ. J. Fourier Grenoble I. 15 Sept. 2008.

MARTINS J.M. and A. MERMOUD. **Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems**. J. Contam. Hydrology. 33: 187-210. 1998.

M. ARIAS; C. PÉREZ-NOVO; F. OSORIO; E. LÓPEZ; B. SOTO. **Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils**. J. Colloid Interf. Sci. 288 (1). 21–29. 2005.

M. LEGRET U, C. Pagotto. **Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway**. The Science of the Total Environment 235. 143 - 150. 150. 1999.

M. S. GONÇALVES; J. P. BETTIN; L. C. S. SILVA JUNIOR; S. C. SAMPAIO E T. C. DAL BOSCO. **Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do Sul do Brasil**. HOLOS, Ano 29, Vol 4, ISSN 1807 – 1600, 2013.

MADRID, L.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, F. **Distributions of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville**. Chemosphere, Amsterdam, v.49, n.1, p.1301-1308, 2002.

MANCEAU, A.; MATYNIA, A. **The nature of Cu bonding to natural organic matter**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 74, n. 9, p. 2556–2580, 1 maio 2010.

MANCEAU A.; LANSON B.; SCHLEGEL M. L.; HARGE J. C.; MUSSO M.; EYBERT-BERARD L.; HAZEMANN J. L.; CHATEIGNER D. and LAMBLE G. **Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy**. Am J. Sci. 300, 289–343. 2000.

MANCEAU, A.; MARCUS, M.A.; TAMURA, N. **Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques**. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America. 49. 341-428. 2002.

**Manejo de Águas Pluviais Urbanas**. Antônio Marozzi Righetto (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 396p.: il. 2009.

SOUZA, Werônica Meira de. **Impactos socioeconômicos e ambientais dos desastres associados às chuvas na cidade do Recife-PE**. Campina Grande. 121 f. : il. col. 2011.

MANTA, D.S.; ANGELONI, M.; BELLANCA, A. **Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy**. The Science of the Total Environment, Amsterdam, v.300, n.1, p.229-243, 2002.

Marcos Antonio Barbosa da Silva Junior; Simone Rosa da Silva; and Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral. **Compensatory alternatives for flooding control in urban areas with tidal influence in Recife – PE**. Revista Brasileira de Recursos Hídricos Brazilian Journal of Water Resources Versão On-line ISSN 2318-0331 RBRH, Porto Alegre, v. 22, e19. Scientific/Technical Article. 2017.

MARTINS J.M.F., A. MERMOUD. **Behaviour of dinitrophenol herbicides in soil at different scales: batch, column and lysimeter experiments**. 6th COST 66 Int. Workshop: "Pesticides in soil and the environment", p 19-20. Stratford, UK, 13-15 May, 1996.

MATHILDE CABRAL; AMINATA TOURE; GUILLAUME GARÇON; CHEIKH DIOP; SAAD BOUHSINA; DOROTHEE DEWAELE; FABRICE CAZIER; DOMINIQUE COURCOT; ANTA TALL-DIA; PIROUZ SHIRALI; AMADOU DIOUF; MAMADOU FALL; ANTHONY VERDIN. **Effects of environmental cadmium and lead exposure on adults neighboring a discharge: Evidences of adverse health effects**. Environmental Pollution 206. 247–255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.032>. 2015.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. **Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo**. R. Bras. Ci. Solo, v.20, n.3, p.379-386, 1996.

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

MATOVIĆ, V.; DUKIĆ-ĆOSIĆ, D.; BUHA, A.; BULAT, Z. ROUTE. **Dose and duration of exposure to cadmium-relevance to oxidative stress induction**. Peroxidases: Biochemical Characteristics, Functions and Potential Applications, pp. 159-175. 2013.

MCBRIDE, M. B. **Reactions Controlling Heavy Metals Solubility in Soils**. In: Stewart, B.A. (ed), Advances in Soil Science, 10 ed., capítulo 1, New York, US, Springer-Verlag, 1989.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford Univ. Press. 406p. 1994.

MCKENZIE, R.M. **The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron**. Australian J. Soil Res., 18: 61-73, 1980.

MELLO, I. V.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J.M.; SILVA, R.A.R.; GUERRA, D.L. **Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades**. Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MELO, T. dos A. T. de; COUTINHO, A. P.; SANTOS, J. B. F. DOS; CABRAL, J. J. DA S. P.; ANTONINO, A. C. D.; LASSABATERE, L. **Trincheira de infiltração como técnica compensatória no manejo das águas pluviais urbanas**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 16, n. 3, p. 53-72, jul./set. ISSN 1678-8621 Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. 2016.

MILNE, C. J. **Generic NICA–Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances**. Environmental Science & Technology, v. 37, n. 5, p. 958–971, mar. 2003.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E. **Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro. 28p. 1997.

MEURER, E.J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C.A. **Fenômenos de sorção em solos**. In: FUNDAMENTOS de Química do Solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf. p.117-162. 2006.

MEURER, JOSÉ. **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf LTDA, 2010.

MIN QI WANG; HUI LI; YU-DAN HE; CHAO WANG; WEN-JING TAO; YONG-JIE DU. **Efficacy of Dietary Chromium (III) Supplementation on Tissue Chromium Deposition in Finishing Pigs**. Biol Trace Elem Res. 148:316–321 DOI 10.1007/s12011-012-9369-x. 2012.

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable Liste des personnes ayant participé à l'étude: A. Burnol (BRGM) L. Duro, M. Grive (ENVIROS). **Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines**.

MOHSEN HAMIDPOUR; MALIHEH KARAMOOZ; ABDOLREZA AKHGAR; AHMAD TAJABADIPOUR AND GERHARD FURRER. **Adsorption of Cd and Zn onto Micaceous Minerals - Effect of Siderophore Desferrioxamine B, Pedosphere**. 10.1016/ S1002-0160(17)60384-9. 2017.

MOHSEN JALALI, ZAHRA LATIFI. **Measuring and simulating effect of organic residues on the transport of cadmium, nickel, and zinc in a calcareous soil**. Journal of Geochemical Exploration. doi: 10.1016/j.gexplo.2017.05.001. 2017.

MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, New York, 1989.

MORAIS, S.; COSTA, F. G.; PEREIRA, M. L. **Heavy Metals and Human Health. Environmental Health - Emerging Issues and Practice**. ISBN 978-953-307-854-0. Hard cover. 324 p. 2012.

MOREIRA, C. S. **Adsorção Competitividade Cádmio, Cobre, Níquel, e Zinco em Solos**. Dissertação\* de M.Sc, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, Brasil. 2004.

MOREIRA, Cindy Silva. **Adsorção Competitiva de Cadmio, cobre Níquel e Zinco em solos**. Dissertação, 108 p. Piracicaba, Estado de São Paulo – Brasil, agosto, 2004.

MOREIRA, Fátima Maria de Souza. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2º edi. Atual. e ampl. – Lavras: Editora UFLA, 2006.

MOUTA, E. R.; SOARES, M. R. and CASAGRANDE, J. C. **Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 19(5), 996–1009, 2008.

MUHAMMAD ARSLAN ASHRAF; IQBAL HUSSAINA; RIZWAN RASHEED; MUHAMMAD IQBAL; MUHAMMAD RIAZ; MUHAMMAD SALEEMARIF. **Advances in microbe-assisted reclamation of heavy metal contaminated soils over the last decade: a review** J. Environ. Manag., 198 (2017), pp. 132-143. Volume 198. Pages 132-143. 2017.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. **Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils**. *European Journal of Soil Science*, v.45, p. 419-429, 1994.

NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Viçosa, MG, Brasil: Universidade Federal de Viçosa. Tese de doutorado 155p., 2006.

NKEDI-KIZZA, P.; BRUSSEAU, M.L.; SURESH, P.; REO, C.; HORNSBY, A.G. **Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and  $^{45}\text{Ca}$  through soil columns with aqueous and mixed solvents**. *Environmental Science and Technology* 23, 814–820. 1980.

NOBRE, M.M.M. **Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilos Compactados**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil. 214 p. 1987.

NOVY QUADRI, M.G. **Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés**. Application au pentachlorophénol. Grenoble, Université Joseph Fourier. 204p. (Tese de Doutorado). 1993.

NRIAGU, J.O. **A history of global metal pollution**. *Science* 272,223–224. 1996.

P.W. Schindler, H.R. Kamber, *Helv. Chim. Acta* 51. 1781. 1968.

PAPINE, M.P.; T. SAURINI and A. BIANCHI. **Modeling the competitive adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a natural heterogeneous sorbent material (Italian “red soil”)**. *Ind. Eng. Chem Res.* 43:5032-5041. 2004.

PARIPURNANDA LOGANATHAN, SARAVANA MUTHU VIGNESWARAN, JAYA KANDASAMY AND RAVI NAIDU. **Cadmium Sorption and Desorption in Soils**. A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 489-533, DOI: 10.1080/10643389.2010.520234. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2010.520234>. 2012.

PARKHUST D.L. and C.A.J. APPELO. User's guide to Preeqc (Version 2). **A Computer program for speciation batch-reaction one dimensional transport and inverse geochemical calculations**. *Water Resources Investigations Report* 99-4259.1999.

PEDRO J.; SANCHES FILHO; EMERSON M. BÖHM; GIANI M.B. BÖHM; GISSELE O. MONTENEGRO; LUCAS A. SILVEIRA; GLAUCO R. BETEMPS. **Determination of hydrocarbons transported by urban runoff in sediments of São Gonçalo Channel (Pelotas – RS, Brazil)**. Elsevier. *Marine Pollution Bulletin*. <http://dx.doi.org/10.1016>. 2016.

PEDRON, F. de A. (Eds.) **Solos & Ambiente** - I Fórum. Santa. Maria: Pallotti, p.23 - 39. 2004.

PEDRON, F.A.; DALMOLIN, R.S.D.; AZEVEDO, A.C.; BOTELHO, M. R.; MENEZES, F.P. **Levantamento e classificação de solos em áreas urbanas: Importância, limitações e aplicações**. *R. Bras. Agrociência, Pelotas*, v. 13, n.2, p. 147-151, abr-jun, 2007.

PEIZHONG LI, CHUNYE LIN, HONGGUANG CHENG, XIAOLI DUAN, KAI LEI. **Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113. 391–399. 2015.

physically-based pedotransfer function for modeling soil hydraulic functions. *Soil Tillage Res.* 174, 261e272. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.07.011>. 2017.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N., et al. **Comportamento Sortivo, Individual e Competitivo, de Metais Pesados em Latossolos com Mineralogia Contrastante.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, n. 4, pp. 819-826, 2007.

PINGPING LI; HONGLING ZHANGB; MINGZHU XIAA; FENGYUN WANGA; SIDI ZHUA, WU LEIA. **The synergistic effect and microscopic mechanism of co-adsorption of three emerging contaminants and copper ion on gemini surfactant modified montmorillonite.** <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109610>. *Ecotox Environ Safety* 184. 109610. 2019.

PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. **Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** In: Spadotto, C., Ribeiro, W. (Ed). *Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria.* Botucatu: FEPAF, p.205-232. 2006.

PRODANOFF, J.H.A. **Avaliação da Poluição Difusa Gerada por Enxurradas em Meio Urbano.** 276 p. 2005.

CYNTHIA GRANT; SÉBASTIEN SAUVÉ. **Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Rio de Janeiro: Raphaël Lambert; *Science of the Total Environment* 378. 293–305. 2007.

RESOLUÇÃO CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº 66. Seção 1, páginas 64-68. 2008.

RESOLUÇÃO No 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Publicado no DOU nº 249. págs. 81-84. 2009.

RODRÍGUEZ-MAROTO, J.M.; GARCÍA-DELGADO, R.A.; GÓMEZ-LAHOZ, C.; VEREDA-ALONSO, C.; GARCÍA-HERRUZO, F.; MUNOZ, M.P.P. **Competitive retention of lead and cadmium on an agricultural soil.** *Environmental Monitoring and Assessment* 89, 165-177, 2003.

ROSS GJ, WANG C. **Extractable Al, Fe, Mn, and Si.** In: Carter MR, editor. *Soil sampling and methods of analysis.* Ottawa: Lewis publishers; p. 239–46. 1993.

ROSSI, C. Q. et al. **Frações lábeis da matéria orgânica em sistema de cultivo com palha de braquiária e sorgo.** *Revista Ciência Agronômica, Fortaleza*, 43: 38-46. 2012.

RUDOLPH SCHUTTE; TIM S. NAWROT; TOM RICHART; LUTGARDE THIJS; DIRK VANDERSCHUEREN; TATIANA KUZNETSOVA; ETIENNE VAN HECKE; HARRY A. ROELS; AND JAN A. STAESSEN. **Bone Resorption and Environmental Exposure to**

**Cadmium in Women: A Population Study.** Environmental Health Perspectives. Volume 116. 2008.

S. CHOTPANTARAT; S.K. ONG; C. SUTTHIRAT; K. OSATHAPHAN. **Competitive modeling of sorption and transport of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>.** Under binary and multi-metal systems in lateritic soil columns. Geoderma 189-190, 278-287, 2012.

S. Kuo, B.L. McNeal, Soil Sci. Soc. Am. J. 48. 1040. 1984.

SABRY M. SHAHEEN; CHRISTOS D. TSADILAS; JÖRG RINKLEBE. **A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties.** Adv. in Colloid and Interface Science 201–202. 43–56. 2013.

SANSALONE, J. and BUCHBERGER, S. G. ASCE J. Environmental Engineering 123, 134. 1997.

SATARUG S.; BAKER J.R.; URBENJAPOL S.; HASWELL-ELKINS M.; REILLY P.E.; WILLIAMS D.J.; MOORE M.R. **A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population.** Toxicol. Lett. 137:65–83. doi: 10.1016/S0378-4274(02)00381-8, 2003.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. **Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden and organic matter** Environmental Science & Technology. v. 34, n.7, p. 1125-1131, 2000.

SCHLLEMER, Magalí A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo.** 48f. Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. Science Society of America Journal 65, 1115–1121. 2011.

SELIM, H.M. **Competitive sorption of heavy metals in soils: Competitive sorption of heavy metals in soils: Experimental evidence.** In: Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Medina, ed. H.M. Selim, 1-48. Boca Raton, FL: CRC PRESS. 2012

SELIM, H.M.; ZHANG, H. **Modeling approaches of competitive sorption and transport of trace metals and metalloids in soils: a review.** J. Environ. Qual. 42, 640. 2013.

SERRANO, S.; GARRIDO, F.; CAMPBELL, C.G.; GARCÍA-GONZALES, M.T. **Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain.** Geoderma 124, 91-104, 2005.

SHAHID, M.; SHAMSHAD, S.; RAFIQ, M.; KHALID, S.; BIBI, I.; NIAZI, N.K.; DUMAT, C.; RASHID, M.I. **Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review.** Chemosphere 178, 513e533. 2017.

SILVA JÚNIOR, M. A. B. **Alternativas compensatórias para controle de alagamentos em localidade do Recife - PE.** 2015. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA, G. B.L; MOURA, T.A.M; KOIDE, S; CAMPANA,N.A. **Influência de Simunek, J., van Genuchten, M.T. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media.** version 4 Beta 1. ICGWMC-TPS-70. 2009.

International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado. 2008.

SOARES, MARCIO ROBERTO. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo.** – Piracicaba, 2004. 202 p.

SOISUNGWAN SATARUG and MICHAEL R. MOORE. **Emerging Roles of Cadmium and Heme Oxygenase in Type-2 Diabetes and Cancer Susceptibility.** Tohoku J. Exp. Med. 228, 267-288. 2012.

SOLANO, L. **Reconsidering the underworld of urban soils.** Scenario Journal. Available from: <http://scenariojournal.com/article/reconsidering-the-underworld-of-urban-soils/>.

SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. second ed. Academic Press–Elsevier. **Parâmetros de transporte do manganês e do zinco em solo residual compactado - método da massa acumulada.** I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2003.

SPADINI, L. et al. **Structure and Stability of Cd<sup>2+</sup> Surface Complexes on Ferric Oxides: 1. Results from EXAFS Spectroscopy.** J Colloid and Interface Science, v. 168, n. 1, p. 73–86, nov. 1994.

SPADINI, L. et al. **Hydrous ferric oxide: evaluation of Cd–HFO surface complexation models combining Cd<sub>K</sub> EXAFS data, potentiometric titration results, and surface site structures identified from mineralogical knowledge.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 266, n. 1, p. 1–18, 1 out. 2003.

SPADINI, L. et al. **Soil aggregates: a scale to investigate the densities of metal and proton reactive sites of organic matter and clay phases in soil.** European Journal of Soil Science, v. 69, n. 5, p. 953–961, set. 2018.

STROGANOVA, M.N.; AGARKOVA, M.G. **Urban soils: experimental study and classification (exemplified by soils of Southwestern Moscow).** Eurasian Soil Sci, v.25, n.3, p.59-69, 1993.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M and IMBODEN, D.M., **Environmental organic chemistry.** New York, EUA: John Wiley & Sons. 657 p. 1992.

SCHINDLER, P. W. et al. Ligand properties of surface silanol groups. **Surface complex formation with Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 55, n. 2, p. 469–475. 1976.

STUMM, W.; SCHINDLER, P. W. **The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals**. In: STUMM, W. (Ed.). *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. New York: John Wiley & Sons. p. 83–110. 1987.

STUMM, W. **The inner-sphere surface complex: a key to understanding surface reactivity**. in Huang, C.P., O'Melia, C.R., and Morgan, J.J. (eds.), *Aquatic Chemistry, Advances in Chemistry Series No. 244*: American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 1–32. 1995.

TAKAMATSU, T. YOSHIDA. **Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes**. *Soil Sci.* 125. 377–386. 1978.

TAKAMATSU, T. YOSHIDA. **Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes**. *Soil Sci.* 125. 377. 1978.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. **Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions**. *Chemosphere.* 125, 170–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>. 2015

TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAND DER ZEE, S.E.A.T.M.; DE HANN, F.A.M. **Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sand soil at various pHs**. *European Journal of Soil Science*, v.46, p.649-655, 1995.

TERUHIKO KIDO M.D.; KOJI NOGAWA; MASAYOSHI OHMACHI, RYUMON HONDA, IKIKO TSURITANI, MASAO ISHIZAKI & YUICHI YAMADA SHOW LESS. **Significance of Urinary Cadmium Concentration in a Japanese Population Environmentally Exposed to Cadmium**. <https://doi.org/10.1080/00039896.1992.9938349>. p. 196-202. 2010.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. *Anal.Chem.*51,844–851. 1979.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.T. **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments**. Version 2.1. U.S. Salinity Laboratory. Agricultural Research Service US Department of Agriculture, Riverside, California. 1999.

TOURNASSAT, C. et al. **The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity**. *Journal of colloid and interface science*, 273, n. 1, p. 234–246, 1 maio 2004.

TIPPING, E. **Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances**. *Aquatic Geochemistry*, v. 4, n. 1, p. 3–48, 1998.

UMEZAWA, Y.; HOSONO, T.; ONODERA, S.-I.; SIRINGAN, F.; BUAPENG, S.; DELINOM, R.; YOSHIMIZU, C.; TAYASU, I.; NAGATA, T.; TANIGUCHI, M. **Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities**. *Sci. Total Environ.* 404, 361–376, 2009.

**United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division.** World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights (ST/ESA/SER.A/352). WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. ISBN 978 92 4 069267 1. World health statistics 2014.

UREN, N. C. **Forms, reactions and availability of nickel in soils.** Advances in Agronomy, v. 48, p.141-203, 1992.

UREN, N. C. **Forms, reactions, and availability of nickel in soils.** Adventure in Agronomy. v. 48, p. 141-203, 1992.

USDA. **Zinc in foods-draft for comments.** Foreign Agricultural Service (GAIN report) CH3043, Peoples Republic of China, Beijing, 2003.

USDA-NRCS. **Urban soil compaction.** Urban Technical Note N° 2, march, 2000a. Disponível na Internet <http://www.statlab.iastate.edu/survey/SQI/pdf/u01d.pdf>. 2002.

VAN RIEMSDIJK, W. H. et al. **Modeling the Interactions between Humics, Ions, and Mineral Surfaces.** v. 40, n. 24, p. 7473–7480. 2006.

W. STUMM, C.P. HUANG, S.R. JENKINS, Croat. Chem. Acta 42. 223. 1970.

WANG, Q.J.; HUANG, Q.W.; ZHANG, L.; ZHANG, J.C.; SHEN, Q.R.; RAN, W. **The effects of compost in a rice–wheat cropping system on aggregate size, carbon and nitrogen content of the size–density fraction and chemical composition of soil organic matter, as shown by <sup>13</sup>C CP NMR spectroscopy.** Soil Use Manag. 28, 337–346. 2012.

WANG, X. S.; TANG, Y. J.; CHEN, L. F.; LI, F.Y.; WAN, W. Y.; AND TAN, Y. B. **Removal of Cr (VI) by zero-valent, iron-encapsulated alginate beads.** Clean–Soil, Air, Water, 38, 263–267. 2010.

WILLIAMSON AND D.J. MORRISEY. **Stormwater Contamination of Urban Estuaries. Build-up of Heavy Metals in Sediments.** Niwa, National Institute of Water and Atmospheric Research Ltd. P. O. Box 11 115 Hamilton, New Zealand. Estuaries Vol. 23, No. 1, p. 56-66 February, 2000.

WERKHEISER, W.O. AND ANDERSON, S. J. **Effect of soil properties and surfactant on primisulfuron sorption.** J Environ, Qual, 25:809-814, 1996.

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. **Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil.** Environmental Science & Technology, v. 35, n. 22, p. 4436–4443, nov. 2001.

WAGENET, R.J. & RAO, P.S.C. Modelling pesticide fate in soils. In: Cheng, H.H. (Ed.), **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling.** Madison, EUA: Soil Science Society of America, p. 351-399, 1990.

YANEVA, Z. AND B. KOUMANOVA. **Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions.** J. Colloid Interface Sci. 293:303–311. 2006.

X. GU; L.J. EVANS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72. 267–276. 2008.

XIANGLONG LIN; ZAIJIN SUN; LONG ZHAO; JIN MA; XING LI; FEI HE; HONG HOU. **Toxicity of exogenous hexavalent chromium to soil-dwelling springtail *Folsomia candida* in relation to soil properties and aging time.** <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.196>. *Chemosphere* 224. 734e742. 2019.

YOU, R.R. *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 505p. 1997.

ZAKI A.A.; M.I. AHMAD; K.M. ABD EL-RAHMAN. **Sorption Characteristics of a landfill clay soil as a retardation barrier of some heavy metals.** *Applied clay Science*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.016>. 2016.

ZHANG, H.; LI, L.; ZHOU, S. **Kinetic modeling of antimony adsorption–desorption and transport in soils.** *Chemosphere*, 111, 434–440. Zhou, T., et al., Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils, *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.081>. 2017

ZHANG, X.W.; YANG, L.S.; LI, Y.; LI, H.; WANG, W. **Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China.** *Environ. Moint. Assess.* 184:2261-2273. 2012.

ZHENG, Z.; TOKUNAGA, T.,K.; WAN, J. **Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils.** *Environ. Sci. Technol.* 37, 5603-5608. <https://doi.org/10.1021/es0304897>. 2003.

ZHIYONG ZHENG; YUE ZHENG; XIAOCHUN TIAN; ZHAOHUI YANG; YANXIA JIANG; FENG ZHAO. **Interactions between iron mineral-humic complexes and hexavalent chromium and the corresponding bio-effects.** <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.060>. *Environmental Pollution* 241. 265e271. 2018.

<[www.envision-dtp.org/2017/imaging-the-role-of-aggregate-structure-on-soil-hysteresis](http://www.envision-dtp.org/2017/imaging-the-role-of-aggregate-structure-on-soil-hysteresis)>. Acesso em 20 fev. 2019.

<[www.travauxbricolage.fr/travaux-exterieurs/jardin-paysagisme/geotextile-cest-quoi](http://www.travauxbricolage.fr/travaux-exterieurs/jardin-paysagisme/geotextile-cest-quoi)> Acesso em 20 fev. 2019.

## ANEXO A - DETALHES DAS CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS NAS ISOTERMAS DE ZN, CR E CD

### A - Condições experimentais de competição para os metais Zn, Cr e Cd

Condi. Exper.	Concentrações de metais testadas (SI, CSB, CST)						
	mMol L <sup>-1</sup>						
Metais pesados	1	2	3	4	5	6	7
Zn	0,006	0,06	0,61	1,22	3,06	6,12	61,18
Zn [+Cd]	0,01[+0,001]	0,06[+0,01]	0,61[+0,11]	1,22[+0,21]	3,06[+0,53]	6,12[+1,07]	61,18[+10,68]
Zn [+Cr]	0,01[+0,006]	0,06[+0,06]	0,61[+0,58]	1,22[+1,15]	3,06[+2,88]	6,12[+5,77]	61,18[+57,69]
Zn [+Cd+Cr]	0,01[+0,001+0,006]	0,06[+0,01+0,06]	0,61[+0,11+0,58]	1,22[+0,21+1,15]	3,06[+0,53+2,88]	6,12[+1,07+5,77]	61,18[+10,68+57,69]
Cd	0,001	0,01	0,11	0,21	0,53	1,07	10,68
Cd [+Zn]	0,001[+0,006]	0,01[+0,06]	0,11[+0,61]	0,21[+1,22]	0,53[+3,06]	1,07[+6,12]	10,68[+61,18]
Cd [+Cr]	0,001[+0,006]	0,01[+0,06]	0,11[+0,58]	0,21[+1,15]	0,53[+2,88]	1,07[+5,77]	10,68[+57,69]
Cd [+Zn+Cr]	0,001[+0,006+0,006]	0,01[+0,06+0,06]	0,11[+0,61+0,58]	0,21[+1,22+1,15]	0,53[+3,06+2,88]	1,07[+6,12+5,77]	10,68[+61,18+57,69]
Cr	0,006	0,06	0,58	1,15	2,88	5,77	57,69
Cr [+Zn]	0,006[+0,006]	0,06[+0,06]	0,58[+0,61]	1,15[+1,22]	2,88[+3,06]	5,77[+6,12]	57,69[+61,18]
Cr [+Cd]	0,006[+0,001]	0,06[+0,01]	0,58[+0,11]	1,15[+0,21]	2,88[+0,53]	5,77[+1,07]	57,69[+10,68]
Cr [+Zn+Cd]	0,006[+0,006+0,001]	0,06[+0,06+0,01]	0,58[+0,61+0,11]	1,15[+1,22+0,21]	2,88[+3,06+0,53]	5,77[+6,12+1,07]	57,69[+61,18+10,68]

SI: Sorção Individual, SCB: Sorção Competitiva Binária, SCT: Sorção Competitiva Ternária. Os valores [Me] Indicam concentrações de metais competidores (metais secundários).

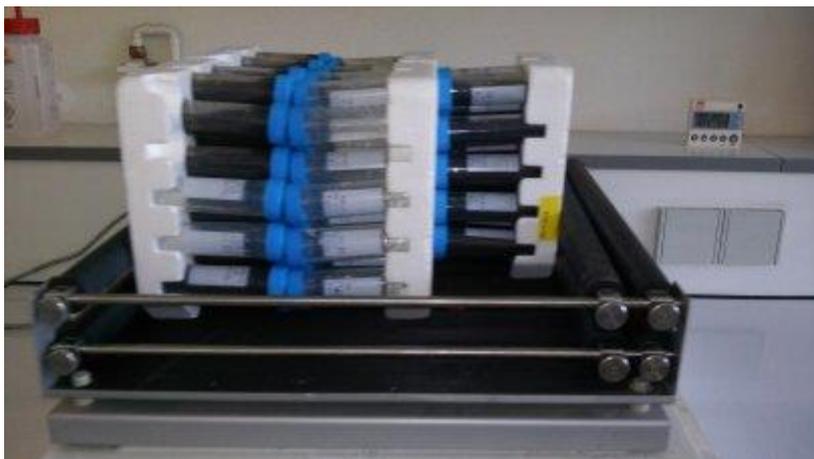
## B - Soluções de Zn e Cd usadas em testes isotérmicos de adsorção

Metais	Concentrações utilizadas nos pontos experimentais das isothermas de adsorção					
	Mol L <sup>-1</sup>					
	1	2	3	4	5	6
<b>Cd [+Zn]</b>	0,0001 [+0,06]	0,001 [+0,06]	0,01 [+0,06]	0,11 [+0,06]	1,07 [+0,06]	10,67 [+0,06]
<b>Cd [+Zn]</b>	0,0001 [+0,61]	0,001 [+0,61]	0,01 [+0,61]	0,11 [+0,61]	1,07 [+0,61]	10,67 [+0,61]
<b>Cd [+Zn]</b>	0,0001 [+6,12]	0,001 [+6,12]	0,01 [+6,12]	0,11 [+6,12]	1,07 [+6,12]	10,67 [+6,12]
<b>Cd [+Zn]</b>	0,0001 [+61,18]	0,001 [+61,18]	0,01 [+61,18]	0,11 [+61,18]	1,07 [+61,18]	10,67 [+61,18]
<b>Zn [+Cd]</b>	0,0006 [+0,01]	0,006 [0,01]	0,06 [0,01]	0,61 [0,01]	6,12 [0,01]	61,18 [0,01]
<b>Zn [+Cd]</b>	0,0006 [+0,11]	0,006 [0,11]	0,06 [0,11]	0,61 [0,11]	6,12 [0,11]	61,18 [0,11]
<b>Zn [+Cd]</b>	0,0006 [+1,07]	0,006 [1,07]	0,06 [1,07]	0,61 [1,07]	6,12 [1,07]	61,18 [1,07]
<b>Zn [+Cd]</b>	0,0006 [+10,68]	0,006 [10,68]	0,06 [10,68]	0,61 [10,68]	6,12 [10,68]	61,18 [10,68]

## ANEXO B - IMPLEMENTAÇÃO DE COLUNAS DE SOLO



Operação dos ensaios experimentais de coluna do solo

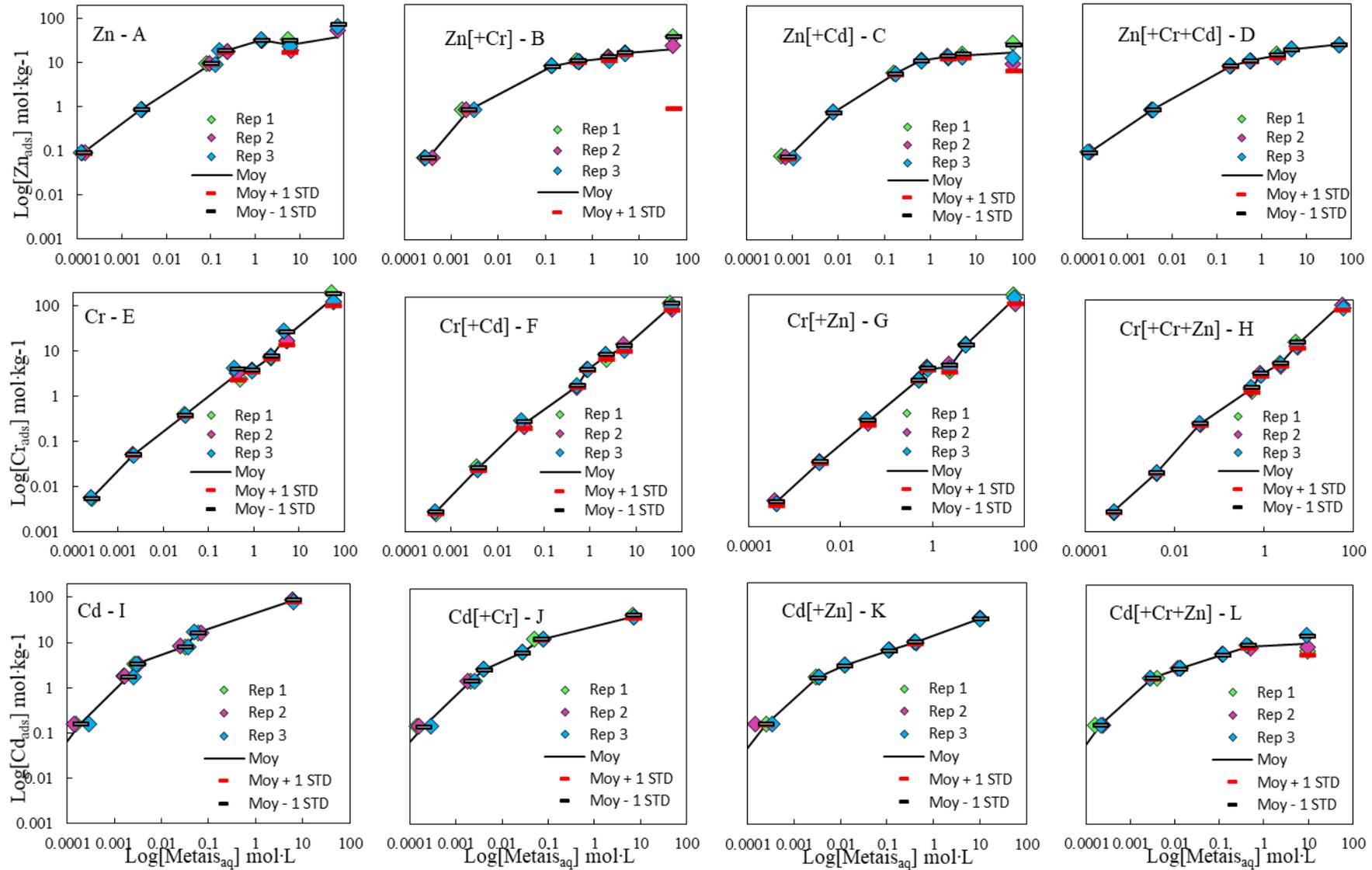


Ensaio experimentais em lote do agitador a 4000 rpm /

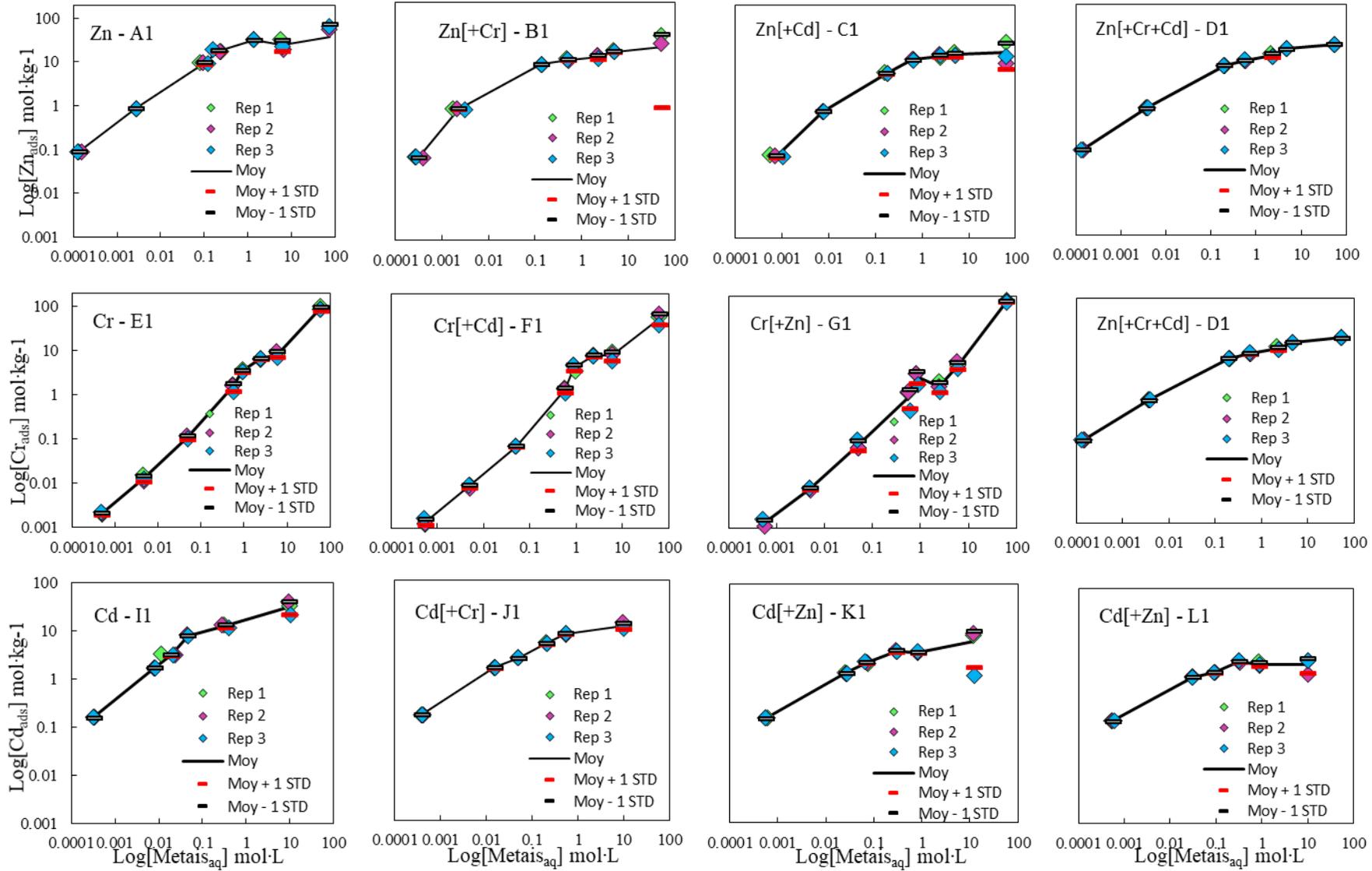


Solução de metais pesados: Zn, Cr e Cd

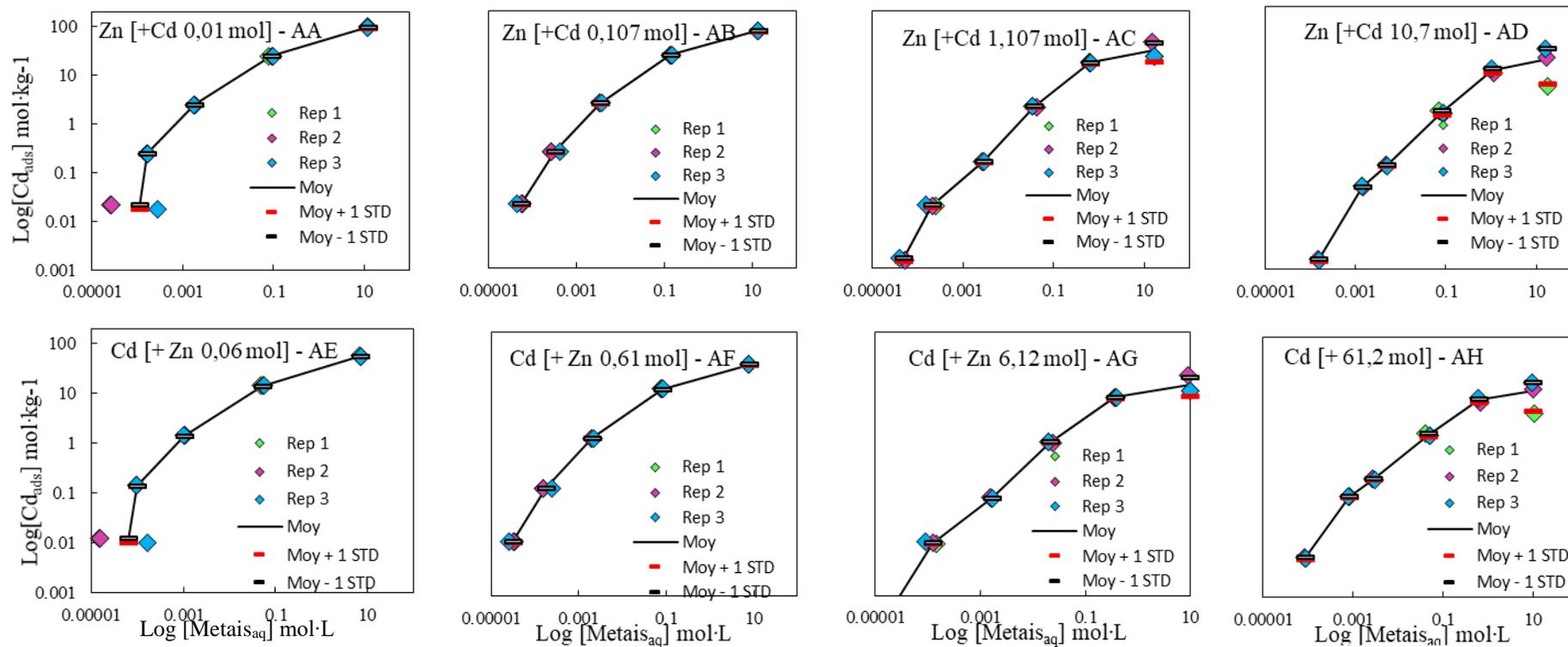
### ANEXO C - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO VARIÁVEL NO SOLO SUPERFICIAL (SS)



### ANEXO D - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO VARIÁVEL NO SOLO PROFUNDIDADE (SP)

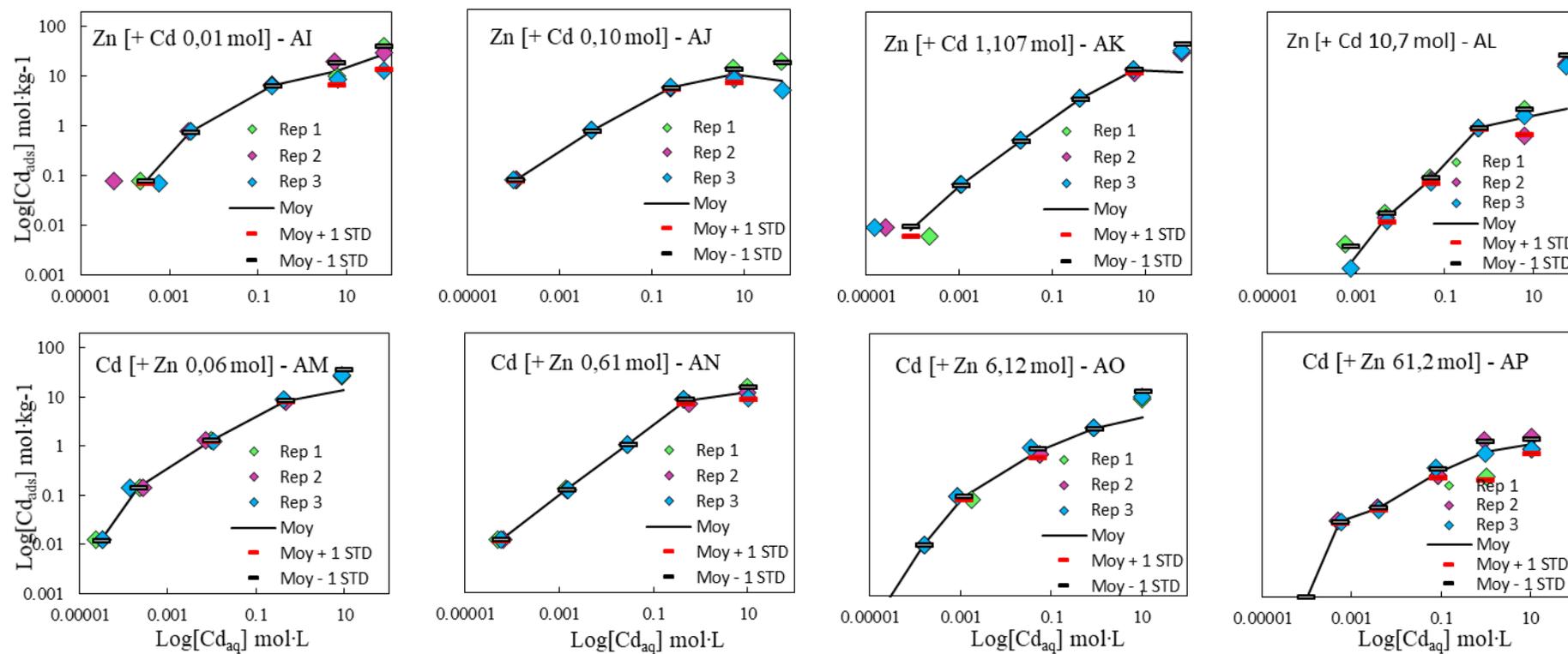


## ANEXO E - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM CONCENTRAÇÕES FIXAS DE SOLO SUPERFICIAL (SS)



AA, AB, AC e AD: Isotermas de adsorção de Zn em concentrações fixas de Cd (Zn [+ Cd 0,01 mol]; Zn [+Cd 0,107 mol]; Zn [+Cd 1,107 mol]; Zn [+Cd 10,7 mol]); AE, AF, AG e AH: Isotermas de Cd em adsorções fixas de Zn (Cd [+ Zn 0,06 mol]; Cd [+ Zn 0,61 mol]; Cd [+ Zn 6,12 mol]; Cd [+ Zn 61,2 mol]);

## ANEXO F - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM CONCENTRAÇÕES FIXAS EM SOLO PROFUNDO (SP)



AI, AJ, AK e AL: Isotermas de adsorção de Zn em concentrações fixas de Cd (Zn+ Cd 0,01 mol); Zn [+Cd 0,107 mol]; Zn [+Cd 1,107 mol]; Zn [+Cd 10,7 mol]); AM, AN, AO e AP: Isotermas de Cd em adsorções fixas de Zn (Cd [+ Zn 0,06 mol]; Cd [+ Zn 0,61 mol]; Cd [+ Zn 6,12 mol]; Cd [+ Zn 61,2 mol]);